



**Paulo Agostinho  
Silva de Lima**

**PROPRIEDADES INTRÍNSECAS E DE  
PROCESSAMENTO DE TERMOPLÁSTICOS  
ELASTOMÉRICOS INCORPORANDO BORRACHA  
DE PNEU RECICLADA**



**Paulo Agostinho**

**Silva de Lima**

**PROPRIEDADES INTRÍNSECAS E DE  
PROCESSAMENTO DE TERMOPLÁSTICOS  
ELASTOMÉRICOS INCORPORANDO BORRACHA  
DE PNEU RECICLADA**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Vítor António Ferreira da Costa, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e do Doutor José Martinho Marques Oliveira, Professor Coordenador da Escola Superior de Design, Gestão e Tecnologias da Produção de Aveiro-Norte da Universidade de Aveiro.



Dedico este trabalho à minha esposa Cristina e aos meus filhos Gonçalo e André.

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Amadeu Mortágua Velho da Maia Soares**  
professor catedrático do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor José Martinho Marques de Oliveira**  
professor coordenador da Escola Superior de Design, Gestão e Tecnologias da Produção de Aveiro Norte da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor João Paulo Davim Tavares da Silva**  
professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Vítor António Ferreira da Costa**  
professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Lucas Filipe Martins da Silva**  
professor associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Prof. Doutor Artur Jorge dos Santos Mateus**  
professor adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria

**Prof. Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro**  
professora auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Prof. Doutor António Manuel Cerqueira Gomes Brito**  
professor auxiliar da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

## **agradecimentos**

Expresso aqui o meu profundo agradecimento aos meus orientadores Professor Doutor Vítor Costa e Professor Doutor José Martinho Oliveira pela sua supervisão científica e pelo constante incentivo e disponibilidade manifestada ao longo de todo o percurso de realização deste trabalho.

Agradeço à instituição Universidade de Aveiro e de forma mais particular à Escola Superior Aveiro Norte pelas condições proporcionadas para realização do trabalho aqui apresentado.

A todos os colegas de trabalho que me apoiaram, particularmente à Sara Silva, pela colaboração e espírito de entreaajuda demonstrado neste percurso.

De forma muito sentida à minha família pelo seu apoio incondicional e carinho, para mim, imprescindíveis para a execução deste trabalho.

## palavras-chave

Borracha de pneu, reciclagem, ligas termoplásticas elastómeras, propriedades mecânicas, cinética da cristalização, reologia, moldação por injeção, processabilidade.

## resumo

O trabalho apresentado tem por objetivo contribuir para a valorização da borracha proveniente de pneus em fim de vida, assente em princípios de sustentabilidade ambiental. A abordagem adotada para a concretização deste objetivo consiste na incorporação de borracha de pneus em formulações de base termoplástica e elastomérica (TPE), adequadas ao processo de moldação por injeção. São desenvolvidos estudos sobre a morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e reológicas das ligas poliméricas à base de granulado de borracha de pneu (GTR). A falta de adesão entre o GTR e a matriz polimérica leva à degradação das propriedades mecânicas dos materiais obtidos. A estratégia explorada passa pela utilização de um elastômero para promover o encapsulamento do GTR e, desta forma, procurar obter ligas com propriedades mecânicas características de um TPE. São analisadas ligas ternárias ( $\text{TPE}^{\text{GTR}}$ ) compostas por polipropileno (PP) de elevada fluidez, GTR e elastômero virgem. O efeito da presença de diferentes elastômeros nas ligas é analisado neste trabalho: um elastômero de etileno-propileno-dieno (EPDM), e um novo elastômero de etileno-propileno (EPR) obtido por catálise metalocênica. O estudo da morfologia das ligas obtidas mostra haver interação entre os materiais, sendo possível inferir a viabilidade da estratégia adotada para promover a adesão do GTR. A incorporação de elastômero promove o aumento da resistência ao impacto e da extensão na rotura nas ligas, o que é atribuído, fundamentalmente, ao encapsulamento do GTR e ao aumento da tenacidade da matriz termoplástica.

Com o objetivo de avaliar a influência da estrutura cristalina das ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  no seu comportamento mecânico, procede-se à análise do processo de cristalização sob condições isotérmicas e não isotérmicas. Neste estudo, é avaliado o efeito da presença dos materiais que constituem a fase elastomérica na cinética de cristalização. Para cada uma das ligas desenvolvidas, recorre-se ao modelo de Avrami para avaliar o efeito da temperatura no mecanismo de nucleação, na morfologia das estruturas cristalinas e na taxa de cristalização.

Recorre-se à reometria capilar para estudar, sob condições estacionárias, o comportamento reológico das ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$ . O modelo de Cross-WLF é utilizado para avaliar o comportamento reológico de todos os materiais, obtendo-se resultados similares àqueles obtidos experimentalmente. O comportamento reológico dos polímeros PP, EPR e EPDM é do tipo reo-fluidificante, tendo o EPR um comportamento reológico similar ao do PP e o EPDM um comportamento reo-fluidificante mais pronunciado. Em todas as ligas analisadas o comportamento reológico revela-se do tipo reo-fluidificante, sendo que a presença de GTR promove o aumento da viscosidade. Os parâmetros obtidos do modelo de Cross-WLF são utilizados para realizar a simulação da etapa de injeção recorrendo a um *software* comercial. Os resultados obtidos são validados experimentalmente pelo processo de moldação por injeção, evidenciando uma boa adequabilidade da aplicação deste modelo a estas ligas.

O trabalho desenvolvido sobre ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$ , constitui um contributo para a valorização da borracha proveniente de pneus em fim de vida, assente em princípios de sustentabilidade ambiental.

## keywords

Ground tyre rubber, recycling, thermoplastic elastomeric blends, mechanical properties, crystallization kinetics, rheology, injection molding, processability.

## abstract

The present work studies the recycling of end of life tyre rubber, based on principles of environmental sustainability and upcycling of such type of waste. The approach to achieve these goals consists on the formulation of recycled thermoplastic elastomeric materials (TPE) based on ground tyre rubber (GTR), generated from end of life tyres. Studies of the morphology and mechanical, thermal and rheological properties of polymer blends based on GTR, are carried out.

The weak adhesion between GTR and the thermoplastics leads to blends with poor mechanical properties. Encapsulation of the GTR by an elastomeric phase is the proposed strategy to obtain blends with properties similar to those of a TPE. Ternary blends, composed of a highly flowable polypropylene, GTR and fresh rubbers are analyzed. The effect of two different elastomers is studied: an ethylene propylene diene monomer (EPDM) and a novel metallocene ethylene propylene (EPR). Morphological analysis of the blends shows the interaction between the materials, revealing that the adopted strategy promotes the adhesion between GTR and the PP matrix. This study reveals that the incorporation of the rubber materials leads to an increase of the blends impact resistance and elongation at break. This can be explained through the encapsulation effect and by the rubber toughening effect in the polyolefin matrix. The crystallization process of TPE<sup>GTR</sup> blends is studied to analyse the influence of the blends' crystalline structure on their mechanical behaviour. The crystallization kinetics is studied under isothermal and non-isothermal conditions. The Avrami model is used to study the effect of temperature and rubber materials on the nucleation mechanism, the morphology of the crystalline structures and the crystallization rate.

The rheological behaviour of TPE<sup>GTR</sup> blends is studied under steady shear rate conditions by capillary rheometry. The Cross-WLF model is used to predict the rheological behaviour, numerical results being very close to the experimental ones. A pseudoplastic behaviour was observed for all the analysed blends. GTR increased the blends viscosity. EPR showed a rheological behaviour similar to PP and EPDM presented higher power law behaviour. The Cross-WLF parameters were used to conduct the simulation of the injection moulding phase through commercial simulation software, and the results subjected to experimental validation. The presented work shows the feasibility of the adopted strategy for a sustainable development of TPE<sup>GTR</sup> blends for injection moulding industry and upcycling of this type of waste.

# Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Políticas de gestão ambiental dos pneus em fim de vida .....	1
1.2	Constituição dos pneus .....	2
1.3	Valorização dos pneus usados .....	5
1.3.1	<i>Reciclagem .....</i>	<i>6</i>
1.3.2	<i>Valorização energética.....</i>	<i>7</i>
1.3.3	<i>Outras vias de valorização .....</i>	<i>9</i>
1.3.4	<i>Perspetivas de valorização.....</i>	<i>9</i>
1.4	Motivação para o presente estudo.....	10
1.5	Estrutura da tese.....	10
1.6	Referências.....	11
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
2.1	Introdução.....	12
2.2	Estratégias para modificação da borracha de pneu.....	13
2.2.1	<i>Regeneração da borracha de pneu .....</i>	<i>13</i>
2.2.2	<i>Modificação da superfície da borracha de pneu .....</i>	<i>15</i>
2.3	Termoplásticos elastoméricos à base de GTR (TPE <sup>GTR</sup> ) .....	16
2.3.1	<i>Termoplásticos elastoméricos (TPE).....</i>	<i>17</i>
2.3.2	<i>Ligas TPE<sup>GTR</sup> .....</i>	<i>21</i>
2.4	Sumário do estado da arte.....	29
2.5	Estratégia e objetivos da tese .....	30
2.6	Referências.....	31
<b>3</b>	<b>MORFOLOGIA E DESEMPENHO MECÂNICO DE LIGAS TPE<sup>GTR</sup> .....</b>	<b>34</b>
3.1	Introdução.....	34
3.1.1	<i>Propriedades mecânicas .....</i>	<i>35</i>
3.1.2	<i>Tenacidade de ligas termoplásticas com borracha .....</i>	<i>36</i>
3.2	Ligas TPE <sup>GTR</sup> à base de EPDM: morfologia e propriedades mecânicas.....	39
3.2.1	<i>Introdução.....</i>	<i>39</i>
3.2.2	<i>Materiais e métodos experimentais.....</i>	<i>39</i>
3.2.3	<i>Resultados.....</i>	<i>44</i>
3.2.4	<i>Conclusões do estudo.....</i>	<i>55</i>
3.3	Ligas TPE <sup>GTR</sup> à base de EPR: morfologia e propriedades mecânicas.....	56
3.3.1	<i>Introdução.....</i>	<i>56</i>
3.3.2	<i>Materiais e métodos experimentais.....</i>	<i>56</i>
3.3.3	<i>Resultados.....</i>	<i>57</i>
3.3.4	<i>Conclusões do estudo.....</i>	<i>64</i>

3.4	Conclusões .....	65
3.5	Referências.....	67
<b>4</b>	<b>CRISTALIZAÇÃO DE LIGAS TPE<sup>GTR</sup> .....</b>	<b>69</b>
4.1	Introdução.....	69
4.1.1	<i>Cristalização de polímeros .....</i>	<i>70</i>
4.1.2	<i>Mecanismos de nucleação .....</i>	<i>72</i>
4.1.3	<i>Influência do processo de cristalização nas propriedades mecânicas .....</i>	<i>73</i>
4.1.4	<i>Cinética de cristalização.....</i>	<i>74</i>
4.1.5	<i>Análises térmicas .....</i>	<i>76</i>
4.2	Cristalização de ligas TPE <sup>GTR</sup> .....	77
4.2.1	Introdução.....	77
4.2.2	Materiais e métodos experimentais.....	78
4.2.3	Resultados.....	79
4.2.4	Conclusões.....	90
4.3	Referências.....	91
<b>5</b>	<b>REOLOGIA DE LIGAS TPE<sup>GTR</sup> .....</b>	<b>94</b>
5.1	Introdução.....	94
5.2	Reologia de polímeros .....	95
5.2.1	<i>Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos.....</i>	<i>95</i>
5.2.2	<i>Comportamento viscoelástico.....</i>	<i>96</i>
5.2.3	<i>Comportamento reo-fluidificante.....</i>	<i>96</i>
5.2.4	<i>Fluxo de fluidos não-Newtonianos .....</i>	<i>99</i>
5.2.5	<i>Fluxo de polímeros .....</i>	<i>101</i>
5.3	Modelação do comportamento reológico .....	102
5.3.1	<i>Modelos reológicos .....</i>	<i>102</i>
5.3.2	<i>Análises reológicas.....</i>	<i>103</i>
5.3.3	<i>Análise experimental por reometria capilar.....</i>	<i>105</i>
5.3.4	<i>Princípio de superposição tempo-temperatura.....</i>	<i>107</i>
5.4	Reologia de ligas TPE <sup>GTR</sup> .....	108
5.4.1	Introdução.....	108
5.4.2	Materiais e métodos experimentais.....	110
5.4.3	Resultados.....	112
5.4.4	Conclusões do estudo.....	122
5.5	Moldação por injeção das ligas TPE <sup>GTR</sup> .....	122
5.5.1	Introdução.....	122
5.5.2	Materiais e métodos experimentais.....	122
5.5.3	Resultados.....	129
5.5.4	Conclusões do estudo.....	132

5.6	Conclusão .....	133
5.7	Referências.....	133
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>135</b>
6.1	Sumário .....	135
6.2	Conclusões .....	136
6.3	Sugestões para trabalho futuro .....	137



## Índice de figuras

Figura 1 - Estrutura de um pneu .....	2
Figura 2 - Vulcanização da borracha natural (NR), com ligações mono e polissulfídicas. ....	3
Figura 3 - Evolução temporal das vias de valorização dos ELT na EU .....	5
Figura 4 - Evolução temporal das vias de valorização dos ELT em Portugal.....	5
Figura 5 - Curvas tensão-deformação de TPE com diferentes durezas . ....	17
Figura 6 - Tipos de copolímeros. ....	18
Figura 7 - Esquema da formação de fissuras pela propagação de microvazios .....	36
Figura 8 - Esquema do efeito combinado dos mecanismos de <i>crazing</i> e de bandas de corte .....	37
Figura 9 - Esquema de uma banda dilatacional .....	38
Figura 10 - Composição das ligas estudadas: diagramas ternários. ....	40
Figura 11 - Imagens SEM da liga $P_{70}G_{30}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).....	44
Figura 12 - Imagens SEM das ligas PP/EPDM. Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).....	45
Figura 13 - Imagens SEM das ligas $P_{70}(E_{y1}G_{y2})_{30}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C)... ..	47
Figura 14 - Imagens SEM das ligas $P_{50}(E_{y1}G_{y2})_{50}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C)... ..	48
Figura 15 - Imagens SEM das ligas $P_{30}(E_{y1}G_{y2})_{70}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C)... ..	49
Figura 16 - Efeito do conteúdo de EPDM na extensão na rotura das ligas PP/EPDM estudadas.....	51
Figura 17 - Efeito da substituição de EPDM por GTR na extensão na rotura das ligas $TPE^{GTR}$ .....	52
Figura 18 - Efeito do conteúdo de EPDM na resistência ao impacto das ligas PP/EPDM. ....	53
Figura 19 - Efeito da substituição de EPDM por GTR na resistência ao impacto das ligas $TPE^{GTR}$ .....	54
Figura 20 - Curva TGA de uma liga binária de PP com EPR (70/30).....	57
Figura 21 - Imagens SEM das ligas $P_{70}G_{30}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).....	58
Figura 22 - Imagens SEM das ligas binárias. Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C). ....	59
Figura 23 - Imagens SEM das ligas ternárias. Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).....	60
Figura 24 - Curvas DSC das ligas ternárias e binárias. ....	62
Figura 25 - Imagens SEM da liga $P_{70}V_{30}$ , depois do ensaio de tração. ....	62

Figura 26 - Resistência ao impacto das ligas binárias e ternárias à base de EPR. ....	64
Figura 27 - Efeito do conteúdo de EPDM e EPR na extensão na rotura das ligas binárias e ternárias. ....	65
Figura 28 - Efeito do conteúdo de EPDM e EPR na resistência ao impacto das ligas binárias e ternárias. ....	65
Figura 29 - Modelos de formação de estruturas cristalinas em polímeros. ....	71
Figura 30 - Morfologias de estruturas cristalinas. ....	71
Figura 31 - Representação esquemática do desenvolvimento da estrutura esferulítica ....	72
Figura 32 - Representação da alteração de energia livre de Gibbs no processo de nucleação ....	73
Figura 33 - Distribuição de lamelas de diferentes espessuras na curva de fusão ....	75
Figura 34 - Representação das transições de fase numa curva DSC. ....	76
Figura 35 - Curvas DSC e grau relativo de cristalinidade ( $X_c$ ) em função do tempo para o PP e ligas binárias. ....	81
Figura 36 - Forma logarítmica do modelo de Avrami (equação 4), aplicado em ligas binárias. ....	82
Figura 37 - Curvas DSC dos materiais de referência. ....	84
Figura 38 - Curvas DSC das ligas $P_{x1}E_{x2}$ e $P_{x1}(E_{y1}G_{y2})_{x2}$ ....	85
Figura 39 - Curvas DSC das ligas $P_{x1}V_{x2}$ e $P_{x1}(V_{y1}G_{y2})_{x2}$ ....	86
Figura 40 - Picos de cristalização obtidos por DSC em ligas binárias e ternárias. ....	87
Figura 41 - Análise microscópica (microscopia ótica) do PP e da liga $P_{70}G_{30}$ . ....	88
Figura 42 - Curva da viscosidade em função da taxa de deformação para um fluido reo-fluidificante ....	97
Figura 43 - Fluxo de corte. ....	99
Figura 44 - Escoamento de Poiseuille. ....	100
Figura 45 - Fluxo extensional. ....	100
Figura 46 - Fluxo em fonte ....	101
Figura 47 - Taxas de deformação características de várias tecnologias de fabrico ....	104
Figura 48 - Reómetro capilar ....	104
Figura 49 - Queda de pressão na fieira, real <i>versus</i> corrigida ....	106
Figura 50 - Perfil da taxa de deformação em função do expoente $n$ da lei de potência ....	106
Figura 51 - Viscosidade do PP, EPR e EPDM em função da taxa de deformação ( $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). ....	112
Figura 52 - Viscosidade do PP e das ligas binárias e ternárias, em função da taxa de deformação, para temperaturas de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	115

Figura 53 - Viscosidade das ligas binárias com diferentes conteúdos de elastômero, em função da taxa de deformação, para T=220 °C. ....	117
Figura 54 - Curva mestra das ligas TPE <sup>GTR</sup> .....	119
Figura 55 - Parâmetros de Cross-WLF em função do conteúdo de elastômero para as ligas TPE <sup>GTR</sup> .....	121
Figura 56 - Malha Dual-Domain .....	123
Figura 57 - Correspondência entre elementos triangulares opostos .....	124
Figura 58 - Geometria de moldação – provete.....	125
Figura 59 - Geometria de moldação, sistema de alimentação e molde de injeção. ....	125
Figura 60 - Malha de elementos finitos triangulares – <i>Dual domain</i> . ....	126
Figura 61 - Geometria de moldação (espessura de 1 mm) – capa de telemóvel. ....	127
Figura 62 - Modelação do domínio solução. ....	128
Figura 63 - Frente de fluxo: resultados numéricos vs. resultados experimentais. ....	130
Figura 64 - Resultados da simulação do processo de injeção para a liga P <sub>30</sub> (V <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>70</sub> . ....	131

# Índice de tabelas

Tabela 1 - Composição de pneus ligeiros e pesados – Referência: Convenção de Basileia. ....	3
Tabela 2 - Estrutura química de borrachas.....	4
Tabela 3 - Fator de emissão CO <sub>2</sub> para vários combustíveis.....	7
Tabela 4 - Composição das ligas TPE <sup>GTR</sup> à base de EPDM. ....	41
Tabela 5 - Parâmetros de injeção. ....	42
Tabela 6 - Propriedades mecânicas e térmicas das ligas TPE <sup>GTR</sup> à base de EPDM. ....	50
Tabela 7 - Composição das ligas TPE <sup>GTR</sup> à base de EPR.....	57
Tabela 8 - Propriedades mecânicas e térmicas das ligas TPE <sup>GTR</sup> à base de EPR. ....	61
Tabela 9 - Identificação das ligas analisadas e sua composição.....	78
Tabela 10 - Parâmetros de cristalização das ligas analisadas.....	80
Tabela 11 - Parâmetros de fusão das ligas analisadas - DSC. ....	84
Tabela 12 - Parâmetros de cristalização – DSC.....	86
Tabela 13 - Identificação das ligas analisadas e sua composição.....	110
Tabela 14 - Parâmetros de Cross-WLF do PP, EPR e EPDM.....	113
Tabela 15 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas binárias P <sub>70</sub> G <sub>30</sub> e P <sub>x1</sub> E <sub>x2</sub> .....	113
Tabela 16 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas binárias P <sub>x1</sub> V <sub>x2</sub> .....	113
Tabela 17 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas ternárias à base de EPDM. ....	114
Tabela 18 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas ternárias à base de EPR. ....	114
Tabela 19 - Parâmetros de Cross-WLF do PP e das ligas binárias.....	120
Tabela 20 - Parâmetros de Cross-WLF das ligas TPE <sup>GTR</sup> .....	120
Tabela 21 - Parâmetros de injeção.....	126
Tabela 22 - Resultados numéricos vs. experimentais da fase de injeção.....	129
Tabela 23 - Resultados da simulação do processo de moldação por injeção para ligas TPE <sup>GTR</sup> .....	131

## Lista de siglas e símbolos

BR - elastómero de butadieno

C - carbono

DCP - peróxido de dicumilo

DSC - calorimetria diferencial de varrimento

ELT - pneus em fim de vida

EOC - etileno-octeno-copolímero

EPDM - elastómero de etileno-propileno-dieno

EPDM-g-MA - elastómero de etileno-propileno-dieno, enxertado com anidrido maleico

EPR - elastómero de etileno propileno

EVA - etileno acetato de vinilo

G - energia livre de Gibbs

GTR - granulado de borracha de pneu

HDPE - polietileno de alta densidade

LCA - *Life Cycle Analysis*

LDPE - polietileno de baixa densidade

MA - anidrido maleico

MFI - índice de Fluidex

NBR - elastómero de nitrilo butadieno

NR - borracha natural

PE - polietileno

PP - polipropileno

PP-g-Ma - polipropileno enxertado com anidrido maleico

PVC - policloreto de vinil

S - enxofre

SBR - elastómero de estireno butadieno

SBS - elastômero de estireno-butadieno-estireno

SEBS - elastômero de estireno-etileno-butadieno-estireno

SEBS-g-MA - elastômero de estireno-etileno-butadieno-estireno, enxertado com anidrido maleico

SEM - microscopia eletrônica de varrimento

SGPU - sistema de gestão de pneus usados

TGA - análise termogravimétrica

TPE - termoplástico elastomérico

TPE<sup>GTR</sup> - termoplástico elastomérico à base de borracha de pneu

TPE<sup>R</sup> - termoplástico elastomérico à base de materiais reciclados

TPV - termoplástico elastomérico vulcanizado

VOC - compostos orgânicos voláteis

$\Delta S$  - variação de entropia

$\Delta H$  - variação de entalpia

$\tau_w$  - tensão de corte verdadeira

$\tau_a$  - tensão de corte aparente

$\dot{\gamma}$  - taxa de deformação ao corte

$\dot{\gamma}_a$  - taxa de deformação de corte aparente

$\dot{\gamma}_w$  - taxa de deformação verdadeira

$\tau_{1/2}$  - tempo necessário para se atingir 50% de cristalização

$\tau$  - tensão de corte

$\eta_0$  - taxa zero de deformação ao corte

$\eta$  - viscosidade

$X_r$  - grau relativo de cristalinidade

$X_c$  - grau de cristalinidade

$T_f$  - temperatura de fusão

$T_c$  - temperatura de cristalização

---

# 1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os fundamentos e motivações para a realização do estudo na área da reciclagem de granulados de borracha de pneu (GTR) provenientes de pneus em fim de vida (ELT). O estudo realizado é contextualizado no âmbito das políticas de gestão ambiental da União Europeia, e são descritas as estratégias e vias adotadas para valorização dos ELT.

## 1.1 Políticas de gestão ambiental dos pneus em fim de vida

Todos os anos é gerado um grande volume de desperdícios materiais proveniente dos veículos fabricados pela indústria automóvel a nível mundial. Na União Europeia, de uma estimativa inicial de 8 a 9 milhões de toneladas de desperdícios, no ano 2000, preveem-se que atinjam valores compreendidos entre 14 a 17 milhões de toneladas no ano de 2015 [1]. Devido à dimensão do problema ambiental gerado pelo destino a dar a estes produtos, sem estratégias significativas para minimizar o impacto ambiental gerado pelos veículos ou pelos seus componentes em fim de vida, a Comissão Europeia adotou um conjunto de diretivas com o objetivo de reduzir o seu impacto, promovendo a sua recolha, reutilização e reciclagem, ou outras formas de valorização. A Diretiva 2000/53/CE impõe metas cada vez mais ambiciosas à indústria automóvel e aos Estados-Membros, recomendando no seu artigo 4º, “...os fabricantes de veículos, em colaboração com os fabricantes de materiais e equipamentos, integrem uma quantidade crescente de material reciclado em veículos e outros produtos, a fim de desenvolver os mercados de materiais reciclados.” e no seu artigo 7º “... a tomada de medidas necessárias para incentivar a reutilização efetiva dos componentes reutilizáveis, a valorização dos não passíveis de reutilização e a preferência pela reciclagem, sempre que viável do ponto de vista ambiental ...” salientando-se ainda a meta apontada “...o mais tardar até 1 de janeiro de 2015, a reutilização e reciclagem de todos os veículos em fim de vida deve ser aumentada para um mínimo de 85 %, em massa, em média, por veículo e por ano” [2].

Os pneus em fim de vida são dos produtos da indústria automóvel que mais têm contribuído para os problemas ambientais da atual sociedade de consumo. O destino inicial dado a este tipo de desperdícios era a sua colocação em aterros (ao ar livre), com sérios problemas ambientais e para a saúde pública, pelo facto de não serem biodegradáveis, por possuírem uma combustão problemática em caso de incêndio e propiciarem condições para a proliferação de insetos e roedores. Para minimizar este problema, a partir da Diretiva Europeia 1999/31/EC, de 26 de abril de 1999, os Estados-Membros passaram a ter de definir políticas de responsabilidade ambiental e de recolha e tratamento dos pneus usados [3]. Esta resolução traduz-se, na prática, por uma

mudança de paradigma no tratamento a dar a este tipo de desperdícios, passando a promover estratégias de valorização dos pneus usados.

Em Portugal, a partir do Decreto-Lei nº 111/2001, de 6 de abril, que estabelece a proibição da combustão de pneus sem recuperação energética, bem como da sua deposição em aterro, o Estado optou por um sistema de gestão assente na responsabilidade do produtor, definindo para o efeito uma estrutura reguladora com a responsabilidade de enquadrar a gestão dos pneus em fim de vida e a de comprometer os fabricantes de pneus novos na sua recolha e tratamento. Surgiu, assim, em 2002 a Valorpneu – Sociedade de Gestão de Pneus, Lda, com o objetivo de organizar e gerir o sistema de recolha bem como o destino final de pneus usados. Ainda de acordo com este decreto-lei foram estabelecidos objetivos de gestão, como a cessação da deposição de pneus usados em aterro, até 2003, e até 2007 a reciclagem de pelo menos 65% dos pneus.

Como resultado da implementação dos sistemas de gestão de pneus usados em fim de vida, estima-se que em 2012 foram geridas de forma sustentável na Europa (UE27, Noruega, Suíça e Turquia) cerca de 3.4 milhões de toneladas de pneus, representando 95% dos pneus em fim de vida [4].

## 1.2 Constituição dos pneus

Para responder de forma eficiente a um conjunto exigente de solicitações em rodagem, o pneu é hoje um produto de estrutura complexa, com elevado grau de engenharia. A aderência à estrada, resistência, rigidez, absorção de impactos e durabilidade são alguns dos requisitos necessários ao seu bom desempenho. Para esse efeito, os pneus são compostos por diversas camadas, constituídas por várias combinações de materiais e estrutura diferenciada (Figura 1).

1 - **Capa de borracha sintética:** situada no interior do pneu, funciona como câmara-de-ar.

2 - **Carcaça:** estrutura flexível constituída por fibras têxteis coladas numa borracha; elemento estrutural do pneu, conferindo-lhe uma maior resistência à pressão.

3 - **Talão:** tem a função de transmitir o binário do motor, em aceleração e travagem da jante, para a zona de contacto com o solo.

4 - **Aros do talão:** constituídos por um filamento de aço rígido, mantêm o pneu em permanente contacto com a jante e impedem a deformação do talão.

5 - **Flancos de borracha:** proporciona ao pneu estabilidade lateral, protegendo-o contra os choques, suportando cargas e flexões mecânicas.

6 - **Lonas de reforço/cinta:** constituídas por filamentos metálicos revestidos por borracha. Têm a função de garantir a resistência mecânica do pneu (rigidez circunferencial e transversal e flexibilidade vertical).

7 - **Banda de rolamento:** formada por uma camada de borracha, assegura a zona de contacto do pneu com a estrada. Deve garantir a aderência do pneu ao solo e ter uma elevada resistência ao desgaste e baixa resistência ao rolamento.



Figura 1 - Estrutura de um pneu [5]



A Tabela 1 resume a composição típica dos pneus (borracha, têxteis e metais, entre outros).

Salienta-se o facto de 65% das borrachas produzidas anualmente serem utilizadas em pneus, representando a principal fatia dos produtos desta natureza a serem reciclados [6].

Tabela 1 - Composição de pneus ligeiros e pesados – Referência: Convenção de Basileia [7].

Material	Pneu Ligeiro	Pneu Pesado
Borracha	47,0 %	45,0 %
Negro de Fumo	21,5 %	22,0 %
Aço	16,5 %	25,0 %
Têxtil	5,5 %	--
Óxido de Zinco	1,0 %	2,0 %
Enxofre	1,0 %	1,0 %
Aditivos	7,5 %	5,0 %

O fabrico de pneus está associado ao processo de vulcanização da borracha desenvolvido por Charles Goodyear [8], que se caracteriza pela reação irreversível estabelecida entre a borracha e o enxofre (S), entre outros químicos, originando uma estrutura química tridimensional fortemente reticulada (Figura 2). Estes materiais são, desta forma, insolúveis e não fundíveis.

A vulcanização com enxofre é, normalmente, realizada sob controlo de temperatura e pressão, com a ajuda de um acelerador e de um ativador da reação (óxido de zinco). As ligações entre cadeias moleculares formadas pelo enxofre podem ser monossulfídicas (C-S-C), dissulfídicas (C-S-S-C), ou polissulfídicas (C-S<sub>n</sub>-C), dependendo dos parâmetros do processo, como o tempo e temperatura de vulcanização, assim como do tipo e quantidade de acelerador e do ativador (Figura 2) [9].

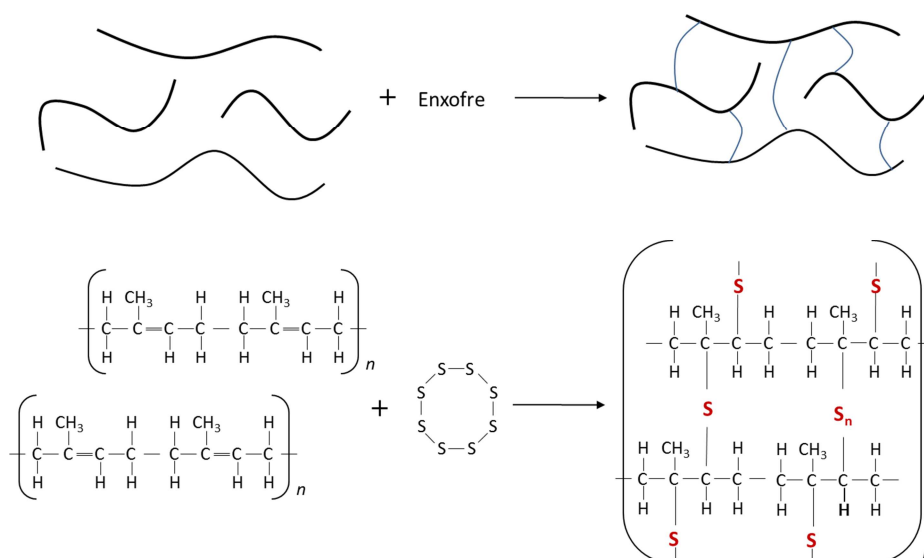


Figura 2 - Vulcanização da borracha natural (NR), com ligações mono e polissulfídicas.

A vulcanização da borracha pode ser efetuada também com um peróxido orgânico. Este agente permite realizar a vulcanização de borrachas saturadas, as quais não se conseguem vulcanizar com enxofre, ou de borrachas que não contêm grupos reativos com capacidade para formar novas ligações. O peróxido é utilizado para produzir radicais livres que se ligam à cadeia molecular, estabelecendo-se, posteriormente, ligações entre radicais livres de cadeias moleculares adjacentes, através de ligações carbono-carbono [10].

As borrachas/elastômeros mais utilizadas na constituição de um pneu para a indústria automóvel são normalmente a borracha natural (NR), o elastômero de estireno butadieno (SBR) e o elastômero de butadieno (BR), Tabela 2.

Tabela 2 - Estrutura química de borrachas.

Polímero	Monómeros	Unidades repetitivas
Borracha natural	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>cis-1,4-poliisopreno</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ -\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
Elastômero Polibutadieno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>1,3-Butadieno</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
Elastômero Butadieno Estireno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} = \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>Estireno                      1,3-Butadieno</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C}- \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$

A combinação de borrachas com diferentes propriedades confere ao pneu um melhor comportamento mecânico sob solicitações dinâmicas e maior durabilidade sob diferentes condições de rolamento e ambientais. A borracha NR vulcanizada possui boa elasticidade e resistência à tração, boa flexibilidade a baixas temperaturas (-55 °C) e boa resistência à fadiga. O elastômero BR vulcanizado tem uma maior elasticidade em comparação com a NR vulcanizada, com uma melhor resistência à abrasão e maior flexibilidade a baixas temperaturas. O elastômero SBR tem uma melhor resistência à abrasão do que a borracha NR, melhor resistência a altas temperaturas (100 °C) e ao envelhecimento. Para temperaturas mais baixas (até -50 °C) este elastômero apresenta uma menor flexibilidade e elasticidade.

### 1.3 Valorização dos pneus usados

Por definição, os pneus usados quando retirados dos veículos podem ser classificados como pneus em fim de vida ou como “pneus desgastados” quando o seu piso tiver condições suficientes para continuar a ser utilizado, ou se puder ser recauchutado e novamente posto a circular.

#### Valorização dos pneus usados na Europa

Na Figura 3 apresenta-se a evolução das vias de recuperação dos pneus usados no espaço europeu. Consta-se que as principais vias de valorização dos ELT são a reciclagem da matéria-prima ou valorização energética. Em 2012 a valorização energética representou cerca de 37%, tendo a reciclagem representado cerca de 39% [4]. Salienta-se a forte diminuição das práticas de aterro.

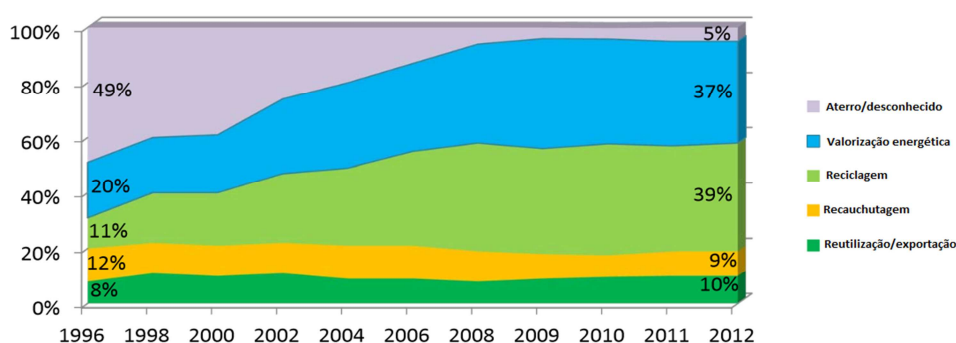


Figura 3 - Evolução temporal das vias de valorização dos ELT na EU [4]

#### Valorização dos pneus usados em Portugal

Na Figura 4 apresentam-se os dados relativos a cada uma das vias de valorização realizadas em Portugal, até ao ano de 2013, no âmbito do sistema de gestão de pneus usados (SGPU) [11].

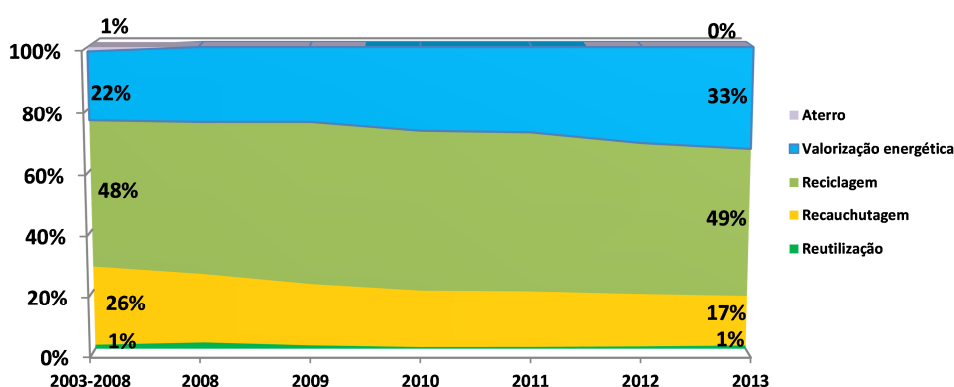


Figura 4 - Evolução temporal das vias de valorização dos ELT em Portugal.

Em 2013 foram recolhidas no SGPU 78695 toneladas de pneus usados, salientando-se, nesse ano, a inexistência das práticas de aterro e uma maior preponderância da reciclagem (38408 t), relativamente à valorização energética (26132 t).

### 1.3.1 Reciclagem

A reciclagem dos ELT consiste na recuperação dos seus componentes/matérias-primas, como o têxtil, o aço e a borracha, para realização de novos produtos.

#### Processos de reciclagem

Os processos mecânicos são os mais utilizados para reciclar a matéria-prima dos pneus. Várias fases têm que ser implementadas para o efeito: trituração do pneu por ação mecânica, seguida da separação das fases têxteis (por efeito da diferença de densidade) e metálicas (por separação magnética). Numa fase mais avançada procede-se à granulação e crivagem da borracha de acordo com a granulometria pretendida [12]. O granulado de borracha obtido no fim deste processo é um composto complexo contendo várias borrachas, negro de fumo, ativadores como o óxido de zinco ou ácido esteárico, auxiliares de processamento e outros agentes.

Este processo pode ser classificado em função da temperatura a que é realizado. É um processo mecânico se realizado à temperatura ambiente e um processo criogénico se realizado a temperaturas inferiores a aproximadamente  $-160^{\circ}\text{C}$ . A dimensão e as características da superfície das partículas obtidas por estes métodos são distintas. O processo criogénico, criado em meados dos anos 60, consiste na introdução de pequenos fragmentos de borracha vulcanizada em azoto líquido, sendo posteriormente transferidos para um moinho e moídos em pós muito finos. O objetivo é promover a vitrificação da borracha a temperaturas baixas para posterior obtenção de partículas finas. A dimensão dessas partículas varia, aproximadamente, entre os 0.6 e 0.15 mm (30-100 *mesh*). Este parâmetro é controlado pelo tempo de imersão no azoto líquido e pelo sistema mecânico de moagem. Como consequência, o custo associado depende do tamanho da partícula final obtida. Neste processo conseguem-se obter partículas de menor dimensão e com uma superfície menos irregular do que as obtidas por processos mecânicos à temperatura ambiente, já que devido à vitrificação da borracha a sua trituração pode ser feita recorrendo a moinhos de martelos. Com o outro processo mecânico conseguem-se partículas de dimensão inferior a 1 mm (*mesh* 20) [13, 14].

A utilização dos grânulos de borracha em novas aplicações é uma das vias de valorização referenciadas, por exemplo, na formulação de materiais para pavimentos de ginásios, parques infantis, peças moldadas, mobiliário urbano, sinaléticas e, inclusive, como elemento constituinte do asfalto, sendo este um dos grandes destinos para este material reciclado [15, 16]. A mistura destes materiais com borrachas virgens ou para formulação de termoplásticos elastoméricos (TPE) é outra das alternativas.

### 1.3.2 Valorização energética

Devido ao seu elevado poder calorífico, cerca de 24 MJ/kg, (carvão 28 MJ/kg), os ELT podem ser utilizados como combustível complementar ou alternativo. Como valor comparativo, uma tonelada de pneus é equivalente a uma tonelada de carvão e a 0.7 toneladas de combustíveis derivados do petróleo [4, 17-19]. A política ambiental é um argumento relevante para a utilização dos pneus como fonte de energia, nomeadamente ao nível do controlo das emissões de gases com efeito de estufa, gerados pelo processo de combustão dos materiais utilizados como combustíveis.

O facto de os pneus serem constituídos maioritariamente por borracha natural significa que uma parte do seu carbono tem origem na biomassa. Seguindo as recomendações do Painel Intergovernamental das Alterações Climáticas transpostas para o Anexo IV da Diretiva ETS 2003/87/CE, relativa à *Criação de um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa*, as emissões de CO<sub>2</sub> associadas à combustão de biomassa são consideradas neutras para o cálculo total das emissões de CO<sub>2</sub> que contribuem para o efeito de estufa [20, 21].

Os pneus apresentam, também, uma vantagem do ponto de vista ambiental por terem um baixo conteúdo de enxofre, equivalente ao do carvão mas inferior ao do petróleo (dependendo da sua proveniência). O dióxido de enxofre é responsável pelas chuvas ácidas e acidificação de leitos de água, podendo provocar graves problemas de sustentabilidade ambiental por um período prolongado de tempo.

Apresentam-se na Tabela 3 os fatores de emissão de CO<sub>2</sub> de ELT e de outros combustíveis, calculados em função do seu valor calorífico e do seu conteúdo de carbono.

Tabela 3 - Fator de emissão CO<sub>2</sub> para vários combustíveis [19].

	ELT – veículos ligeiros	ELT – veículos pesados	Carvão	Coque de petróleo
Valor calorífico líquido (MJ/kg)	30.2	26.4	26	32
Carbono (% massa)	69%	61%	64-68%	84-97%
Biomassa (% massa)	18.3%	29.1%	0%	0%
Enxofre (% massa)	1.3%	1.4%	1.3%	0.2-6%
Fator de emissão (t CO <sub>2</sub> /TJ)	59*	43*	90-95	96-110
Fator de emissão (t CO <sub>2</sub> /t)	1.8*	1.1*	2.5	3.1

\* Fator de emissão – considera como elemento de cálculo o conteúdo de carbono da biomassa (componentes orgânicos do pneu, como a borracha natural).

O balanço ambiental é favorável para os ELT, principalmente pelo seu conteúdo de biomassa, mas também pela ausência do processo de extração e pelas especificidades de armazenamento que têm de ser contemplados com os combustíveis tradicionais.

A valorização energética dos ELT é atualmente realizada em centrais de cogeração de energia, cimenteiras e na indústria do aço ou fundição:

**Centrais de cogeração de energia:** os ELT são utilizados como alternativa ou complemento ao carvão na produção de calor para obtenção de eletricidade ou vapor. As centrais não requerem, normalmente, qualquer tipo de alteração ou investimento nos sistemas de queima para processarem estes materiais. Têm também como vantagem um menor nível de emissões originadas pela sua combustão, quando comparados com os combustíveis fósseis.

**Cimenteiras:** os ELT são utilizados como combustível complementar na produção de cimento. Todos os componentes do pneu podem ser utilizados. Os componentes combustíveis dos pneus são incinerados, enquanto outros componentes, como a sílica e o aço, são usados como material secundário, substituindo os materiais naturais usados no fabrico de cimento, como a areia e óxidos de ferro. Sendo as emissões de CO<sub>2</sub> reduzidas com a utilização dos pneus como combustível, este é um argumento importante para as cimenteiras dos países da União Europeia, já que a quantidade de emissões que poderão libertar se encontra condicionada por limites anuais, estabelecidas no âmbito da Diretiva 2003/87/CE, relativa aos gases com efeito de estufa [20]. Para poder utilizar estes materiais são necessárias alterações físicas nas instalações, entre 1 a 1,5 M€, e que dependem da forma como o pneu será queimado, inteiro ou fragmentado.

**Valorização do carbono e do ferro na indústria do aço ou da fundição:** devido ao seu poder calorífico os ELT podem ser utilizados como elementos substituintes da antracite ou coque, utilizados nos fornos de arco elétrico como fonte de energia suplementar. O aço existente no pneu pode ser utilizado como sucata metálica adicional para o forno. Este é um mercado com um grande potencial de exploração. Estudos realizados referem que esta substituição garante os mesmos resultados metalúrgicos no produto final e apresenta um balanço ambiental positivo, não tendo impacto na emissão dos compostos orgânicos voláteis (VOC), nos hidrocarbonetos mono e poli-aromáticos e registando-se uma diminuição das emissões de CO [18].

A sua utilização neste tipo de indústria apresenta benefícios inferiores aos obtidos nas cimenteiras, já que o rácio de substituição de pneu por antracite é de 1,7 kg por cada kg de antracite. Outros benefícios resultam da redução de custos de extração da antracite e da reciclagem dos componentes ferrosos do pneu.

### 1.3.3 Outras vias de valorização

Os ELT têm sido utilizados no setor da engenharia civil, salientando-se a sua aplicação em áreas como: proteção costeira (barreiras de proteção dos molhes marítimos); bacias de retenção (armazenamento temporário de águas pluviais); recifes artificiais; quebra-mar; revestimento dos suportes dos separadores de vias de circulação automóvel, etc..

A recuperação dos elementos químicos que estão na base destes materiais, por pirólise, hidrogenação ou gasificação, foram soluções encontradas para lidar com estes desperdícios numa fase inicial. A viabilidade económica, os produtos gerados e sua qualidade têm, até ao presente, sido uma das limitações destes processos. Segundo dados da *European Tyre and Rubber Manufacturers' Association*, foram, em 2013, submetidos 15.000 toneladas de pneus ao processo de pirólise, o que representa uma redução de 25% face ao ano anterior [4].

### 1.3.4 Perspetivas de valorização

As associações europeias da indústria e valorização do pneu encorajam ativamente a investigação de novas aplicações para os materiais recuperados.

Com o objetivo de aferir o impacto ambiental gerado pelas diferentes vias de valorização foi realizado um estudo, em 2010, pela sociedade ALIAPUR (fileira francesa de valorização de pneus usados), aplicando a metodologia LCA (*Life Cycle Analysis*). Foram definidos dois critérios de análise para determinar o impacto ambiental: os impactos diretos gerados pelas etapas necessárias realizar para a valorização dos pneus, e os impactos evitados pela substituição das borrachas virgens por borracha reciclada. Da análise dos indicadores ambientais definidos nesse estudo, como a emissão de gases com efeito de estufa e o consumo de recursos materiais não-renováveis, entre outros, estabeleceram-se como vias mais vantajosas a aplicação das borrachas recicladas no fabrico de relvados sintéticos e de produtos obtidos por processos de moldação, e também a sua utilização como material combustível em cimenteiras [22].

A análise para os próximos anos do atual mercado dos produtos à base de GTR revela também a perspetiva de um forte crescimento da sua utilização na produção de betume, devido à quantidade processada, com vantagens na redução do ruído gerado pela rotação do pneu, na longevidade do material e na maior segurança em condições atmosféricas adversas.

## 1.4 Motivação para o presente estudo

As principais motivações para este estudo passam por:

Contribuir para uma maior sustentabilidade ambiental no processo de valorização dos ELT.

Aumentar o valor económico do GTR gerado nos sistemas de gestão de pneus usados, através da sua incorporação em produtos com maior valor acrescentado produzidos por tecnologias de moldação por injeção, uma das vias de valorização com menor impacto ambiental.

O cumprimento das diretivas Europeias na área da gestão dos resíduos e mais especificamente na indústria automóvel;

Desenvolvimento de novas formulações de termoplásticos elastoméricos à base de GTR ( $\text{TPE}^{\text{GTR}}$ ) proveniente de ELT, explorando vias não químicas para a compatibilização dos materiais constituintes.

## 1.5 Estrutura da tese

Neste Capítulo 1 descreveu-se os fundamentos para a realização do estudo na área da reciclagem de granulados de borracha de pneu (GTR) proveniente de pneus em fim de vida (ELT) e foram também identificadas as estratégias e métodos de valorização dos ELT.

No Capítulo 2 é apresentado o estado da arte relativo às estratégias adotadas para potenciar o desenvolvimento de compósitos à base de GTR e materiais poliolefinicos. Com base nesse estado da arte são também definidas as estratégias e os objetivos do estudo.

No Capítulo 3 é apresentado o estudo sobre as propriedades mecânicas das ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  desenvolvidas no âmbito do presente trabalho. São identificados os materiais utilizados no desenvolvimento das ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  e descritos os procedimentos experimentais adotados para a sua formulação e caracterização. Na última parte do capítulo são apresentados os estudos sobre as propriedades mecânicas de ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  constituídas por diferentes elastómeros virgens e de diferentes composições.

No Capítulo 4 é apresentado o estudo relativo à cinética de cristalização das ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$ , sob condições isotérmicas e não isotérmicas. É avaliada a influência de diferentes elastómeros virgens e do GTR no processo de cristalização da matriz poliolefinica.

O estudo reológico das ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  é apresentado no Capítulo 5. É analisado o comportamento reológico das diferentes ligas e são apresentados os parâmetros reológicos determinados com o objetivo de realizar a previsão do escoamento no processo de moldação por injeção. Na última



parte são apresentados e discutidos os resultados obtidos na perspetiva de processamento das ligas desenvolvidas, através de um software de simulação do processo de moldação por injeção.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e propostas de desenvolvimento de trabalho futuro.

## 1.6 Referências

1. A European model for the number of End-of-Life Vehicles. International Journal of Automotive Technology and Management, 2008. 7: p. 343-355.
2. Fontaine, N. and Védrine, H., End of life vehicles, in Directive 2000/53/CE, E.P. Council, Editor 2000: Official Journal of the European Union. p. 18.
3. Directiva 1999/31/CE de 26 de Abril de 1999 relativa à deposição em aterros, C.d.U. Europeia, Editor: Jornal oficial das Comunidades Europeias. p. 19.
4. Lepercq, P., Anual report 2014, ETRMA: <http://www.etrma.org>.
5. Informação Técnica. 2015 [cited 2015 21 julho]; Available from: <http://www.valorpneu.pt/>.
6. Guglielmotti, A., Lucignano, C., and Quadrini, F., Production of rubber pads by tyre recycling. International Journal of Materials Engineering Innovation, 2009. 1: p. 91-106.
7. Basel, C., Technical Guidelines on hazardous wastes: Identification and Management of used tyres 1999: Geneva.
8. Goodyear, C., Improvement in India-Rubber Fabrics, U.S.p. office, Editor 1844: US.
9. Science and Technology of Rubber, ed. F.R. Eirich 2012: Academic Press.
10. Rubber Technology Compounding and testing for performance, ed. J.S. Dick 2001, Cincinnati: Hanser Gardner. 264-283.
11. Relatório anual e contas. 2013; Available from: <http://www.valorpneu.pt/>.
12. Baranwal, K.C. and Klingensmith, W.H., Recycled Rubber, in Rubber Technology, Compounding and testing for performance., J.S. Dick, Editor 2001, Hanser Gardner: Cincinnati. p. 284-296.
13. Biosafe. [cited 2010 3 de Janeiro]; Available from: <http://www.biosafe.pt/>.
14. Recipneu. [cited 2010 2 de Janeiro]; Available from: <http://www.recipneu.com/>.
15. Coran, Y. and Patel, R.P., Thermoplastic Elastomers Based on Dynamically Vulcanized Elastomer in Thermoplastic Blends in Thermoplastic Elastomers, G. Holden, Legge, N. R., Quirk, R., Schroeder, H. E., Editor 1996, Hanser/Gardner Publications: Cincinnati, USA.
16. Isayev, A.I., in Encyclopedia of Materials: Science and Technology 2003, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 2472-2474.
17. Cinaralp, F. Promotion of Responsible Management of used tyres by the Tyre Industry. 2003.
18. Clauzade, C., End of life tyres in electric arc furnaces: An industrial success story, 2006, ALIAPUR.
19. Clauzade, C., Using used tyres as an alternative source of fuel, 2009, ALIAPUR.
20. Directiva 2003/87/CE - Criação de um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa na Comunidade, P.E.e.d.C.d.U. Europeia, Editor 13 de Outubro de 2003: Jornal Oficial da União Europeia. p. 15.
21. D6866, A.S., Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis, 2010, ASTM International.
22. Clauzade, C., Analyse du cycle de vie pour 9 voies de valorisation des pneus usages non reutilisables - document de référence, juin 2010, R&D Aliapur.

---

## 2 Revisão bibliográfica

Neste capítulo é realizada a revisão bibliográfica das estratégias adotadas para promover a reciclagem do GTR com materiais poliméricos. É colocado especial ênfase nas estratégias de formulação de ligas TPE à base de GTR, salientando-se, como principais vantagens desta via de reciclagem, a existência de uma fase elastómera (borracha) com potencial compatibilidade com o GTR, as cadências de produção associadas ao processo de moldação por injeção, e a sua reprocessabilidade. A conjugação destes fatores permite o desenvolvimento sustentável de novos produtos à base de GTR com elevadas cadências de produção, sendo, por isso, proposto como alvo de estudo neste trabalho.

### 2.1 Introdução

A estrutura vulcanizada do GTR, termicamente irreversível, com reduzida ou inexistente compatibilidade com outros materiais poliméricos, é um dos principais obstáculos à sua utilização em novas aplicações. Algumas misturas são mesmo completamente incompatíveis, não se conseguindo agregar as diferentes fases. O fabrico de produtos de base polimérica com GTR tem sido realizado recorrendo a agentes de ligação de natureza termoendurecível, termoplástica ou à base de elastómeros, com capacidade de agregação das partículas. No entanto, devido à falta de adesão entre os materiais, estes produtos apresentam um desempenho mecânico reduzido, limitando o campo de aplicação do GTR a áreas de baixo valor acrescentado.

Para melhorar a adesão do GTR, e por essa via promover a valorização deste material, têm sido exploradas várias estratégias para modificar a sua estrutura molecular, quer pela cisão das suas cadeias moleculares quer pela modificação da sua estrutura com novos grupos funcionais. Estas estratégias serão apresentadas no ponto 2.2 do presente capítulo.

A incorporação de GTR em ligas termoplásticas elastoméricas ( $\text{TPE}^{\text{GTR}}$ ) é outra das vias exploradas para realizar a sua valorização em novos produtos, de maior valor acrescentado (*upcycling*), particularmente quando comparados com as outras soluções encontradas e presentemente no mercado, como relvados sintéticos e pisos para parques infantis.

Têm sido vários os materiais e processos para tentar formular ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  com propriedades similares às dos TPE comerciais. A modificação das partículas de GTR ou a utilização de agentes de compatibilização para promover a adesão entre os materiais têm também sido exploradas no desenvolvimento deste tipo de ligas. As diferentes estratégias de formulação de ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  são analisadas e discutidas no ponto 2.3 deste capítulo [1-6].

## **2.2 Estratégias para modificação da borracha de pneu**

### **2.2.1 Regeneração da borracha de pneu**

A promoção da quebra das ligações com enxofre dentro das cadeias moleculares é a principal estratégia para obter um material renovado e, portanto, apto a ser novamente processado ou revulcanizado. Para esse efeito deve-se ter em atenção dois fenómenos: a desvulcanização e a regeneração da borracha. Por desvulcanização entende-se o processo pelo qual é realizada a cisão seletiva das ligações moleculares enxofre-enxofre (S-S) e enxofre-carbono (S-C). O processo de regeneração é conseguido pela quebra das ligações moleculares estabelecidas pelo enxofre, mas é também acompanhado por uma cisão considerável na cadeia molecular principal, resultando em borrachas de baixa massa molecular [7]. Para ocorrer a quebra das ligações entre cadeias moleculares é necessário vencer a energia da ligação. Tipicamente, a energia de ligação para ligações originadas por vulcanização com enxofre está entre 209 a 251 kJ/mol para ligações monossulfídicas, é de 147 kJ/mol para ligações dissulfídicas, e de 113 kJ/mol para ligações polissulfídicas, sendo cerca de 377 kJ/mol para ligações originadas por vulcanização com peróxido [8].

### **Processos de desvulcanização e regeneração**

Têm sido realizadas várias abordagens para promover a regeneração e reutilização de desperdícios de borracha. Os processos de regeneração podem ser classificados em dois grandes grupos: processos físicos e processos químicos. Ambos envolvem a quebra das cadeias moleculares devido ao efeito de corte mecânico, a baixa e alta temperatura, ou ação química a alta temperatura [9].

#### ***i) Processos físicos***

Num processo físico a borracha é regenerada recorrendo a energia externa que vai promover a quebra da estrutura molecular tridimensional de uma borracha. Dentro deste princípio identificam-se os seguintes processos: termomecânico; microondas e ultrasons.

A quebra da estrutura molecular original tem como resultado um conjunto de pequenas cadeias moleculares, que poderão ser facilmente misturadas com borracha virgem durante a formulação do material, não sendo consideradas cargas de reforço. A possibilidade de realizar uma rotura seletiva das ligações com enxofre depende do processo e da quantidade de energia aplicada.

*Processos termomecânicos* - A quebra das ligações é conseguida pela ação de tensões de corte no material, induzidas por equipamentos como moinhos ou extrusoras, sendo realizada à temperatura ambiente e a alta temperatura. Os resultados obtidos dependem não só das temperaturas e taxas de corte utilizadas mas também de outros parâmetros de processamento, como o tempo da operação. Em alguns dos processos termomecânicos descritos na literatura é introduzido um agente químico para realizar a regeneração da borracha, devendo estes processos ser considerados como processos termoquímicos [10].

*Microondas* - Neste processo a indução de um campo eletromagnético promove a transferência de energia para os materiais, sendo o efeito provocado dependente das propriedades dielétricas do material [11]. A desvulcanização dos materiais ocorre pela natureza térmica da interação, já que existe um aquecimento do material que provoca a quebra das ligações cruzadas.

O processo deve ser controlado por forma a quebrar apenas as ligações S-S e C-S, não quebrando as ligações C-C da cadeia principal do polímero.

Para que seja um processo eficaz, os materiais têm que ter uma natureza polar. Sendo os elastómeros utilizados no fabrico de pneus, como o NR, SBR e BR, de natureza apolar, é necessário utilizar cargas condutoras de eletricidade, como o negro de fumo, para promover o aquecimento da borracha de pneu, através do fenómeno de polarização de Maxwell-Wagner [12].

*Ultra-sons* - As ondas ultrasónicas com a ação conjugada de pressão e temperatura podem, em determinadas frequências, quebrar de forma seletiva as ligações moleculares das borrachas pelo processo de cavitação, deixando a cadeia molecular principal intacta. É um processo contínuo que permite regenerar a borracha sem a utilização de qualquer agente químico. Têm sido realizados vários estudos com diferentes tipos de borrachas. Isayev *et al.* [13-15] promoveram a quebra da estrutura reticulada de vários elastómeros, incluindo o GTR, mais especificamente as ligações de enxofre (mono; di e poli), assim como as ligações C-C. Para o efeito recorreram a um processo contínuo, utilizando uma extrusora com um gerador de ultrassons acoplado à fieira.

Os custos associados a este processo podem, contudo, inibir a sua aplicação em larga escala [16].

## ***ii) Processos químicos***

Em processos de regeneração da borracha realizados a temperaturas elevadas e sob pressão, são utilizados agentes químicos, normalmente compostos orgânicos à base de enxofre. Estes agentes promovem a quebra, de forma seletiva, das ligações C-S e S-S, não quebrando as ligações C-C. Muitos dos agentes químicos utilizados, como os dissulfetos e tióis, têm um cheiro intenso e são perigosos para a saúde humana. Além disso, o seu custo tem limitado a sua utilização em grande

escala no processo de desvulcanização [9]. Outra das limitações apontadas a este processo vem do facto do pneu ser composto por vários tipos de elastómeros, o que pode dificultar a escolha e a eficácia do agente químico [7].

A aplicação de processos mecano-químicos, sob a ação conjugada de corte por efeito mecânico e temperatura, é, no entanto, considerada promissora por alguns autores e tem sido estudada com o objetivo de obter uma maior eficiência dos processos e agentes utilizados [17]. Jana *et al.* [18] analisaram o efeito de um agente dissulfeto orgânico na desvulcanização da borracha natural vulcanizada. Utilizando uma pequena percentagem de dissulfeto de dialil conseguiram recuperar cerca de 65 % das propriedades mecânicas originais da borracha vulcanizada. Utilizaram uma combinação entre corte por efeito mecânico, temperatura, agente desvulcanizante (dissulfeto de dialil) e óleo regenerado para desvulcanizar os desperdícios de borracha de pneu à base de NR, revulcanizando posteriormente este material com enxofre e retardador de cura. Concluíram que através da técnica proposta as propriedades mecânicas destes materiais são mantidas em mais de 87%. Em estudo subsequente [19], os mesmos autores propuseram a aplicação do processo acima mencionado para desvulcanizar borracha de pneu, tendo constatado uma menor perda de resistência mecânica, cerca de 72%, quando comparada com o material original.

De *et al.* [20] adotaram uma estratégia de formulação de uma nova borracha à base de NR e GTR regenerado, recorrendo a dissulfeto de metilo. Variaram a percentagem de mistura dos dois materiais, tendo verificado que o aumento do GTR regenerado na liga de borracha provocava uma diminuição da tensão e deformação à rotura. Explicaram estes resultados com base numa menor mobilidade das cadeias moleculares, induzida pelo aumento da densidade de reticulação da liga.

### ***iii) Outros Processos***

Têm sido propostos ou publicitados outros processos, mas sem relevância no panorama científico atual, tais como a utilização de materiais de fontes renováveis para promover a desvulcanização, utilizando material de origem vegetal contendo dissulfeto de dialil. Nos processos biotecnológicos propõe-se a utilização de micro-organismos capazes de quebrar as ligações S-S e S-C. O ataque é realizado na superfície das partículas de borracha, recorrendo a diferentes espécies de *Thiobacillus* capazes de metabolizar o enxofre.

## **2.2.2 Modificação da superfície da borracha de pneu**

A modificação química da superfície do GTR ou a enxertia de monómeros na sua superfície são outras das vias exploradas para promover a sua compatibilização com diferentes fases poliméricas.

A oxidação da superfície do GTR realizada através de processos de irradiação, pode permitir a sua compatibilização com outros materiais, já que alguns dos grupos funcionais formados pela irradiação, como a hidroxilo e a carbonilo, reagem com polímeros de natureza polar [21]. A oxidação pode ser induzida através de irradiação por ozono, plasma, corona ou feixe de eletrões, em contacto com o ar. Hyo *et al.* [22] alteraram este processo no sentido de promover simultaneamente a quebra das ligações e a modificação das superfícies das partículas. Os tratamentos mais comuns consistem na introdução de grupos funcionais contendo oxigénio na superfície dos materiais. Sabendo que este processo de oxidação pode ser conseguido utilizando ar ambiente, oxigénio ou ozono, os autores analisaram a aplicação de tecnologia por ultrasons com material GTR pré-tratado com ozono. Ao obter uma melhoria nas propriedades mecânicas destes materiais, consideraram o processo viável para realizar a regeneração de partículas de GTR.

A enxertia de monómeros na superfície do GTR, com características químicas para se interligarem ou entrelaçarem com as cadeias moleculares de outros materiais, é outra das estratégias de compatibilização adotada. O processo de enxertia pode ser ativado por radicais livres ou por fotopolimerização. O peróxido de benzoíla e o peróxido de dicumilo (DCP) são alguns dos iniciadores químicos utilizados, assim como os raios-X, a luz visível e os raios ultravioletas como fotoiniciadores. O glicidil metacrilato, ácido metacrílico e o estireno são alguns dos monómeros insaturados experimentados, com resultados positivos nas propriedades mecânicas [23].

Esta via de compatibilização encontra-se em fase de exploração tendo, contudo, algumas desvantagens económicas, e, principalmente, de sustentabilidade ambiental. A elevada quantidade de GTR a ser processada, assim como o efeito poluente e nocivo para a saúde humana dos agentes químicos utilizados, exigem um investimento significativo em procedimentos e equipamentos de índole industrial para aumentar a sua capacidade de tratamento e minimizar a sua perigosidade.

Pelos motivos apresentados, a reciclagem de GTR, em produtos de valor acrescentado e com um impacto ambiental reduzido, é um desafio que continua por resolver.

### **2.3 Termoplásticos elastoméricos à base de GTR (TPE<sup>GTR</sup>)**

As propriedades dos TPE<sup>GTR</sup> dependem da natureza dos materiais envolvidos, da percentagem das fases envolvidas e da adesão entre elas [24]. Devido à estrutura vulcanizada do GTR, a sua reduzida adesão às matrizes termoplásticas é um dos principais obstáculos à obtenção de um material com propriedades características de um TPE.

Osborn [25] estudou a viabilidade de utilizar GTR como terceiro elemento num TPE comercial. Apesar da diminuição verificada nas propriedades mecânicas, nomeadamente na tensão de rotura e

na deformação, mantém a capacidade de ser processado por tecnologias de moldação por injeção. Concluiu, no seu estudo, que a principal vantagem da utilização deste tipo de ligas resulta da conjugação de um custo inferior do TPE, cerca de 15%, com os benefícios ambientais gerados pela reciclagem de material, abrindo uma nova janela de oportunidade para a indústria dos TPE.

### 2.3.1 Termoplásticos elastoméricos (TPE)

Os TPE são considerados um dos ramos da família dos elastómeros, mas, ao contrário das borrachas vulcanizadas, podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos [26]. Combinam, assim, as vantagens de processamento dos termoplásticos com a deformação elástica dos elastómeros à temperatura ambiente. Estas características permitem que possam ser considerados como materiais substitutos dos elastómeros convencionais em muitas aplicações, desde que possuam as propriedades requeridas para manter o mesmo desempenho em serviço, como a dureza e a deformação. Normalmente procura-se obter uma deformação na rotura superior a 100% [27].

A maior parte dos TPE macios, com durezas inferiores a 90 Shore A, são verdadeiros elastómeros. Os que têm durezas superiores a 90 Shore A ou 38 Shore D normalmente não o são, mas apresentam um comportamento similar ao de um material termoplástico modificado para resistência ao impacto, sendo potencialmente atrativos para utilização em alguns componentes para a indústria automóvel (para-choques, comandos, frisos de vidros, juntas, etc.)

A curva característica tensão-deformação de um TPE mais duro (dureza superior a 38 shore D) tem um ponto de cedência mais pronunciado, enquanto para TPE menos duros a curva aproxima-se da curva de um elastómero, Figura 5 [28, 29].

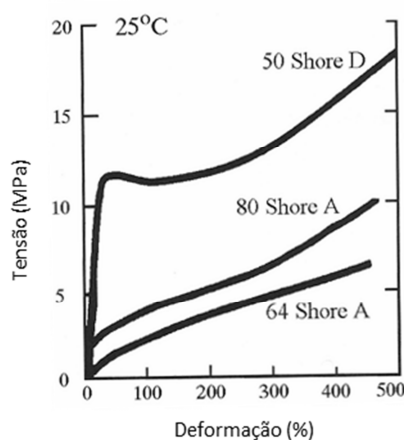


Figura 5 - Curvas tensão-deformação de TPE com diferentes durezas (adaptado de [28]).

## Classificação dos TPE

Os TPE podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química e morfologia:

### i) Copolímeros em bloco

Este tipo de TPE é formado através da polimerização de um monómero termoplástico com um monómero elastomérico, Figura 6. Morfologicamente são constituídos por uma fase rígida e outra flexível, termodinamicamente imiscíveis. Os segmentos rígidos são as zonas da estrutura termicamente reversíveis, inseridos numa matriz flexível. Para temperaturas abaixo da temperatura de fusão ( $T_f$ ), os segmentos do material termoplástico agrupam-se dentro da fase elastomérica, formando uma estrutura interconectada, similar a uma estrutura vulcanizada. Para temperaturas acima de  $T_f$  os domínios rígidos perdem a sua resistência, resultando num material fundido e viscoso, apto a ser processado.

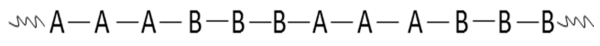
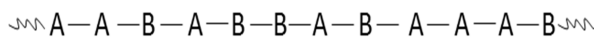
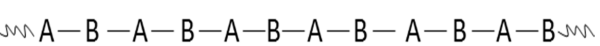
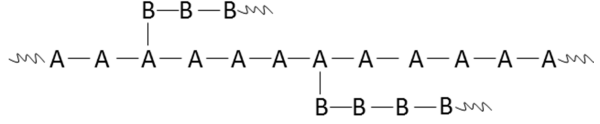
	Copolímeros de bloco – os monómeros inserem a cadeia em sequência.
	Copolímeros aleatórios – os monómeros inserem-se sem qualquer ordem aparente na cadeia polimérica.
	Copolímeros alternados – os monómeros inserem-se de forma regular e alternada na cadeia polimérica.
	Copolímeros ramificados – os blocos de um monómero inserem-se, de forma ramificada, na cadeia constituída por outro monómero.

Figura 6 - Tipos de copolímeros.

### Tipologia de TPE copoliméricos:

- Termoplásticos elastoméricos à base de estireno (TPE-S). Têm como características principais a dureza e aderência: apropriados para aplicações com temperaturas de serviço inferiores a 70 °C, baixa resistência a hidrocarbonetos e de baixa solicitação mecânica. Os polímeros resultam da combinação de monómeros como o estireno, butadieno, etileno-butadieno e isopreno, destacando-se o estireno/butadieno/estireno (SBS) ou o estireno/ etileno-butadieno/estireno (SEBS).
- Termoplásticos elastoméricos à base de poliéster (TPE-E): exibem boas propriedades mecânicas até temperaturas na ordem dos 160 °C, resistência a óleos e gorduras, assim como elevada polaridade.



- Termoplásticos elastoméricos à base de poliuretano (TPE-U): têm boas propriedades mecânicas e elevada resistência ao desgaste. São constituídos por segmentos rígidos (diisocianatos aromáticos) e flexíveis (polióis). Apresentam temperaturas de utilização entre os -40 °C e os 80 °C.
- Termoplásticos elastoméricos à base de poliamidas (TPE-A) podem ser comparados aos dois grupos anteriores relativamente às suas propriedades mecânicas. São constituídos por segmentos rígidos (poliamida) e flexíveis (poliéter, poliéster ou polieterester). Apresentam boa estabilidade a temperaturas elevadas (até 170 °C) e flexibilidade a baixas temperaturas (-40 °C).
- Copolímeros de poliéster (COPE): possuem na sua estrutura, de forma alternada, segmentos rígidos e flexíveis. A ligação funcional entre os segmentos é feita pelos esteres, sendo dentro dos segmentos feita quer pelos esteres como pelo éter. Caracterizam-se por excelente resistência ao impacto, elevada elasticidade a elevadas temperaturas, elevada resistência à fadiga e fluência reduzida. Não são apropriados para serem utilizados em contacto com ácidos e bases na forma concentrada, particularmente a elevadas temperaturas.

#### *ii) Ligas TPE*

As ligas TPE são constituídas por uma fase elastomérica dispersa numa fase termoplástica de natureza olefínica. Estas duas fases devem ser relativamente compatíveis. A fase termoplástica deve ser contínua e a elastomérica normalmente descontínua. Assim, a temperatura de fusão da liga é essencialmente dependente do valor da temperatura de fusão da fase contínua termoplástica.

As ligas TPE exibem uma gama de temperaturas de serviço relativamente baixa. Podem ser divididas em:

- Termoplástico elastomérico olefínico (TPO) com uma fase elastomérica não reticulada ou praticamente inexistente.
- Termoplástico elastomérico olefínico vulcanizado (TPV) com uma fase elastomérica reticulada (por exemplo EPDM)
- Super TPV: ligas com um termoplástico de engenharia como a Poliamida, com um silicone ou elastómero de base acrílica de alto desempenho.

As ligas TPO são normalmente utilizadas para substituir materiais termoplásticos quando é necessário garantir uma maior capacidade de resistência ao impacto e à deformação. São preferencialmente usados a temperaturas inferiores a 80 °C. Para temperaturas superiores existe uma perda substancial das suas propriedades elastoméricas. Este comportamento a elevadas temperaturas deve-se essencialmente à inexistência de reticulação na fase elastomérica do material.

Em situações onde seja necessário maior resistência à compressão a temperaturas elevadas ou deformação prolongada do componente, os materiais elastómeros continuam a ser os materiais mais adequados. A resistência aos óleos é outra das limitações dos TPO, já que têm um elevado grau de absorção, com consequentes alterações dimensionais, sendo esta especificação particularmente importante para a indústria automóvel.

A liga formada pela mistura de polipropileno (PP) com elastómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) é um dos TPE mais comuns. A primeira liga de PP com EPDM foi produzida por Holzer *et al.* [30]. Outros materiais termoplásticos podem ser utilizados, como o polietileno (PE), etileno acetato de vinilo (EVA), policloreto de vinil (PVC), assim como elastómeros como o etileno-propileno (EPR) e o nitrilo butadieno (NBR).

As ligas TPV, parcial ou totalmente reticuladas, apresentam uma morfologia semelhante à do TPO, mas o alto grau de reticulação da fase elastomérica, e a dimensão das partículas de elastómero vulcanizadas, conferem-lhes propriedades adequadas para poderem substituir os materiais elastómeros quando se pretende maior resistência a óleos, maior resistência a altas temperaturas (até 100 °C), assim como menor fluência e relaxação de tensões.

Alguns exemplos de TPV comercialmente disponíveis são EPDM/PP, EPDM/PE, NR/PP e NBR/PP. A liga EPDM/PP é a mais utilizada, podendo ser o substituto direto da EPDM. A sua excelente resistência à fadiga combinada com uma baixa deformação permanente à compressão faz deste material uma boa escolha em muitas aplicações. É de salientar que a combinação destas duas propriedades num único material elastómero é normalmente inconciliável.

#### ***Vulcanização dinâmica***

As ligas TPV são obtidas através de um processo denominado por vulcanização dinâmica. Neste processo o elastómero é reticulado quando já se encontra na matriz termoplástica.

O processo de vulcanização dinâmica foi primeiro descrito por Gessler e Haslett [31] para a preparação de materiais com alta resistência ao impacto, constituídos por diferentes percentagens de elastómero parcialmente vulcanizado numa liga de polipropileno isotático com poli(isobutileno). A primeira liga TPV introduzida no mercado deve-se à descoberta por Fisher [32] do controlo do grau de vulcanização da EPDM, através da variação da quantidade de peróxido usado no processo. Novos desenvolvimentos no processamento destes materiais foram obtidos por Coran *et al.* [33, 34], quando indicaram ter reticulado totalmente a fase elastomérica sob a ação de esforços dinâmicos. Nos seus estudos demonstraram o efeito do tamanho das partículas e do grau de cura nas propriedades dos materiais. A utilização seletiva de agentes de cura foi também alvo de

análise, tendo-se obtido melhorias nas propriedades elastoméricas e na processabilidade do material, sendo estes aspetos importantes para o sucesso comercial deste tipo de ligas [35, 36].

Raetzsch *et al.* [37] desenvolveram um novo tipo de vulcanizados dinâmicos através da reticulação por peróxidos da fase copolímera, fornecendo elevada resistência, elasticidade e colorabilidade. Durante este processo a matriz termoplástica e o elastómero são misturados numa extrusora. Um agente de reticulação é posteriormente introduzido na secção de doseamento, através de uma segunda abertura na extrusora, promovendo-se a vulcanização do material.

A morfologia destes materiais caracteriza-se pela existência de domínios de elastómero reticulado dispersos numa matriz termoplástica contínua. A morfologia é essencialmente influenciada pela cinética da vulcanização e pela densidade do elastómero resultante da reticulação da sua estrutura. No estado inicial a liga apresenta uma morfologia co-contínua, correspondente à mistura de um termoplástico (fase contínua) com um elastómero não reticulado (fase contínua). Após a introdução do agente de reticulação a viscosidade da mistura aumenta e a fase contínua do elastómero começa a deformar-se, sob a ação das tensões de corte.

Se a densidade da fase elastomérica for reduzida, esta fase poderá ser capaz de sofrer largas deformações, mantendo-se a liga co-contínua. Se a densidade for muito elevada, a fase elastomérica pode apenas ser deformada sob a ação das tensões de corte. O aumento da deformação, com o tempo, leva ao estiramento do elastómero e consequente desagregação em partículas finas. A liga passa a ter uma morfologia distinta, com vários domínios de partículas elastoméricas reticuladas, dispersas na matriz termoplástica. A este fenómeno dá-se o nome de inversão de fase, já que passa a existir apenas uma única fase contínua, termoplástica, mesmo que em menor proporção. A viscosidade da mistura inverte a sua evolução, diminuindo durante esta inversão de fase [38, 39].

### **2.3.2 Ligas TPE<sup>GTR</sup>**

A produção de TPE à base de materiais reciclados (TPE<sup>R</sup>) tem, desde a década de 80, sido alvo de grande atenção pelas vantagens ambientais decorrentes do aproveitamento de desperdícios originados pelos produtos em fim de vida. Com esse objetivo, têm sido utilizados diferentes materiais na formulação de TPE<sup>R</sup> como a borracha de pneu e EPDM, entre outros elastómeros, bem como desperdícios de termoplásticos, principalmente de natureza poliolefínica.

Com o objetivo de substituir os TPE por TPE<sup>R</sup> têm sido feitos vários estudos, com estratégias variadas, realizando a substituição total ou parcial de uma das fases, elastomérica ou termoplástica. A substituição do elastómero virgem pelo reciclado está associada a uma perda de propriedades

mecânicas e de processabilidade do material (entre outras características). A utilização de agentes compatibilizantes entre as duas fases e a desvulcanização do elastômero reciclado fazem parte das estratégias para se obterem materiais com propriedades similares às dos que se pretendem substituir. Vários têm sido os resultados, desde materiais com claras características termoplásticas, apresentando baixa deformação na rotura e reduzida deformação permanente à compressão, mas com elevada resistência ao impacto, até materiais com características de um TPE [40-44]. Al-Malaika *et al.* [45] estudaram a percentagem máxima de elastômero reciclado que poderiam incorporar numa liga TPE constituída por NR/PP, tendo concluído que poderiam substituir 50% de elastômero virgem por NR reciclado sem afetar de forma negativa as propriedades mecânicas da liga.

### **TPE à base de GTR (TPE<sup>GTR</sup>)**

A formulação de ligas TPE<sup>GTR</sup> tem sido uma das vias exploradas para promover a reciclagem de GTR. No entanto, a existência de uma baixa adesão interfacial entre as diferentes fases é responsável pelo decréscimo das propriedades mecânicas das ligas TPE<sup>GTR</sup>. O aumento da adesão pode ser obtido através da diminuição das tensões interfaciais entre componentes. Para esse efeito, as estratégias de compatibilização procuram promover a criação de interfaces semelhantes ou de locais específicos de interação entre as diferentes fases. A compatibilização química permite uma melhor adesão entre fases, podendo ser utilizados métodos reativos ou não reativos, modificando a superfície do GTR e/ou das fases elastomérica e termoplástica, assim como utilizando agentes compatibilizantes. Este processo pode ser realizado durante o processo de mistura dos diferentes materiais ou em procedimentos anteriores à formulação.

Outra estratégia analisada, na tentativa de aumentar as ligações químicas entre as diferentes fases, passa pela promoção da reticulação entre as cadeias poliméricas dos materiais para produzir ligas com características de um TPV, através do processo de vulcanização dinâmica. Para desencadear as reações de reticulação são utilizados, normalmente, o enxofre e o peróxido.

As estratégias referidas são discutidas a seguir com base em estudos realizados por outros autores.

#### ***i) Ligas bifásicas***

A formulação de ligas TPE<sup>GTR</sup> constituídas por um material termoplástico e borracha de pneu tem sido alvo de investigação nos últimos anos. Scafaro *et al.* [16] estudaram a formulação de ligas à base de PE reciclado e GTR, sem a adição de qualquer tipo de aditivo. Controlaram o efeito das variáveis de processamento e da composição da liga nas suas propriedades mecânicas. Constataram que o aumento da velocidade de mistura das duas fases tem um efeito positivo na regeneração do

GTR. Verificaram também que a temperatura tem um duplo efeito. Por um lado, o seu aumento leva a uma maior quebra das ligações moleculares, reduzindo a incompatibilidade entre fases; por outro lado, a partir de 300 °C pode provocar a degradação da borracha. Quando a borracha se degrada comporta-se como uma carga típica de uma matriz termoplástica, aumentando o módulo de elasticidade mas reduzindo drasticamente a deformação na rotura e aumentando a viscosidade do material. Os baixos valores obtidos para a deformação à rotura (inferiores a 100%) indiciam, contudo, limitações na utilização destes materiais como substitutos de um TPE.

Ismail *et al.* [46] adicionaram GTR, com diferentes granulometrias, numa matriz termoplástica de PP, sem utilizar qualquer agente de desvulcanização. Variando a percentagem de GTR no material compósito, verificaram que a tensão de rotura e o módulo de Young diminuíram com o aumento de GTR. Explicaram tal facto pela formação de aglomerados de elastómeros em ligas com maior percentagem de GTR, enquanto para percentagens inferiores a fase elastomérica permanece dispersa na matriz termoplástica. Variando a dimensão das partículas de GTR verificaram que os compósitos com partículas mais finas têm uma tensão de rotura e um módulo de Young ligeiramente superior, o que pode ser explicado pela melhor adesão entre as partículas de GTR e o PP, comprovada pela análise morfológica realizada. Para todas as ligas verificaram um aumento da deformação com o aumento da percentagem de GTR. São, no entanto, valores substancialmente baixos (inferiores a 20%) para um TPE. Explicam este comportamento pela existência de GTR vulcanizado, responsável por inibir a mobilidade das cadeias moleculares da liga, bem como pela baixa adesão existente entre os dois materiais.

Wiessner *et al.* [47, 48] realizaram a compatibilização entre as partículas de borracha de pneu vulcanizadas com uma matriz termoplástica de PP, recorrendo a um processo de vulcanização dinâmica. Utilizaram para o efeito um peróxido DCP como agente compatibilizante, numa concentração entre 0 a 2% em peso. O controlo da percentagem de peróxido e das condições de mistura é relevante, já que este agente induz duas reações antagónicas para a obtenção dos resultados desejados. Pode induzir a cisão das cadeias moleculares do PP, o que, dependendo da sua extensão, poderá levar à degradação da matriz termoplástica. Por outro lado, pode levar à reação pretendida de enxertia nas partículas de borracha, para promover a compatibilização entre os dois materiais. Pretenderam também perceber neste estudo a influência da composição das ligas, variando a composição do PP e do GTR entre os 30 e os 70%. Conseguiram, com este processo de compatibilização, melhorias nas propriedades mecânicas, nomeadamente na tensão e deformação na rotura e na resistência ao impacto, bem como na sua recuperação elástica. Obtiveram com a estratégia adotada um comportamento mecânico mais semelhante ao de um TPV comercial. Todas as ligas não compatibilizadas tiveram deformações na rotura inferiores a 100%, e todas as ligas compatibilizadas deformações na rotura superiores a essa percentagem. Através de análises

morfológicas verificaram a ocorrência de vazios entre as fases elastomérica e termoplástica nas ligas não compatibilizadas pelo agente peróxido, comprovando assim a reduzida adesão entre elas, ao contrário do verificado nas ligas compatibilizadas, onde nenhum vazio entre elas foi observado.

Em estudo subsequente, Wiessner *et al.* [49] analisaram o efeito da adição de um agente de vulcanização, o DCP e um agente compatibilizante HVA-2 (*N,N'*-*m*-phenylenebismaleimide), nas propriedades de ligas TPE com diferentes concentrações de PP e GTR. Verificaram uma melhoria na resistência à tração, do módulo de elasticidade e deformação do material. Fundamentam este resultado não só na melhoria da dispersão de GTR na matriz termoplástica, mas também na maior interação entre as duas fases do TPE. A maior dispersão é o resultado da diminuição da viscosidade da fase termoplástica induzida pelo DCP. Tal fenómeno aparece já reportado por Dluzneski [50], sendo explicado pela decomposição do DCP durante o processo de mistura a altas temperaturas, neste caso a 180 °C. Os radicais livres gerados por esta decomposição podem reagir com as moléculas de PP, induzindo a reticulação ou provocando a cisão das cadeias, o que pode levar à sua degradação. Desta forma, a percentagem de peróxido a utilizar deve ser controlada. Como consequência da cisão das cadeias moleculares do PP ocorre uma diminuição da sua viscosidade razão pela qual o DCP é também usado como plasticizante do PP para ajudar o processamento deste material. Neste estudo, referem que os radicais formados por esta reação podem reagir com o HVA-2, assim como com os radicais formados pela reação entre o DCP e o GTR, formando outro copolímero. Na presença dos agentes auxiliares consegue-se uma maior interação, e com maior intensidade, entre o PP e o GTR. Na análise efetuada à deformação do material constataram que a melhoria da dispersão do GTR levou a uma menor coalescência do GTR, comprovada pela análise morfológica realizada. A existência de uma resistência coesiva dentro da fase elastomérica e uma melhor adesão entre as fases induz um aumento da deformação para as várias ligas de PP/GTR/DCP/HVA-2. Os valores apresentados situam-se abaixo dos 50 %, facto que pode limitar a aplicação destes materiais como TPE.

Lee *et al.* [51] analisaram as propriedades mecânicas de ligas de PP e GTR, formulados à base de dois tipos de PP, isotático (iPP) e com enxerto de anidrido maleico (MA). Através da adição de agentes compatibilizantes de natureza elastómera, como o SEBS e o SEBS-g-MA, estudaram também a influência destes agentes nas propriedades dos materiais. Os resultados obtidos mostram que a liga PP/GTR tem uma resistência à tração e deformação inferiores às obtidas nas ligas formuladas com agentes compatibilizantes e com as ligas de base PP-g-MA. Esse efeito é justificado pela mistura física de dois polímeros incompatíveis, em que a fase contínua termoplástica é a principal responsável pelas propriedades finais do material compósito. A reação dinâmica desencadeada pelos agentes promove o aumento da dureza, módulo de elasticidade, resistência à tração e deformação do material. Contudo, o valor da deformação continua abaixo dos

100%. A melhoria do comportamento mecânico é justificada pela boa compatibilidade entre o PP e os blocos de copolímero EB existentes no SEBS, contribuindo para uma melhor miscibilidade entre o PP e o GTR. A mudança da fase termoplástica para PP-g-MA, com os mesmos agentes compatibilizantes, promove o aumento geral das propriedades mecânicas destas ligas, mais especificamente a deformação na rotura para valores acima dos 200%. A boa compatibilidade entre o PP-g-MA e o SEBS-g-MA, compatibilizante de natureza polar, dá origem a ligas com as melhores propriedades mecânicas. Estes resultados são explicados pela existência de grupos funcionais reativos MA enxertados no PP, e também existentes no SEBS-g-MA, que vão reagir com o grupo fenólico (-OH) do negro de fumo existente no GTR, complementando a boa compatibilidade entre o bloco EB do SEBS copolimérico e o PP. Forma-se, assim, um sistema tridimensional estável.

Lee *et al.* [52] propõem uma abordagem complementar para melhorar as propriedades mecânicas das ligas TPE. Além da adição de um agente compatibilizante, SEBS-g-MA, propõem também o tratamento do GTR. Fizeram-no através da realização do enxerto de alilamina nas cadeias moleculares do GTR, utilizando um tratamento por ultravioletas. As propriedades obtidas variam de acordo com a formulação realizada. Utilizando GTR tratado com PP isotático e PP-g-MA verificam-se melhorias pouco significativas na resistência à tração e deformação. Com a incorporação de SEBS-g-MA, verificaram um aumento das propriedades mecânicas, atingindo-se os valores mais elevados para formulações de GTR tratado/PP-g-MA/SEBS-g-MA, na ordem dos 450% para a deformação e 10 MPa para a tensão de rotura. Para a formulação análoga mas sem tratamento do GTR, obtiveram uma deformação de 330% e uma tensão de rotura de 9,8 MPa. A interação química entre a alilamina do pó de borracha e o PP-g-MA é confirmada pelas análises FTIR, tendo identificado a interação entre a superfície do GTR modificado e o grupo MA do PP.

Zhang *et al.* [53] estudaram a influência do betume como agente desvulcanizante do GTR na deformação à rotura e tensão de rotura do material compósito PP/GTR. Com a incorporação de betume obtiveram um aumento da deformação para cima dos 100% e uma diminuição da tensão de rotura, abaixo dos 9,8 MPa. Explicam tal facto pelo efeito desvulcanizador deste material e pelo procedimento de preparação do compósito. A tentativa de desvulcanização do GTR foi realizada em duas etapas. Numa primeira etapa o GTR foi processado numa extrusora para promover a quebra das ligações de enxofre por efeito da ação de corte mecânico do material. Numa segunda etapa realizaram a extrusão do GTR com betume para promover a reação entre o betume e o enxofre do GTR. Com este processo referem que o GTR ficou menos reticulado e com maior capacidade de estabelecer ligações com a matriz termoplástica, conseguindo-se uma melhor adesão entre estas duas fases, com consequências nas propriedades mecânicas dos compósitos. Estudaram também o efeito da adição de agentes compatibilizantes, como o SEBS, EPDM-g-MA e SEBS-g-

MA. Nas ligas em que não houve tratamento de GTR com o betume, a utilização de SEBS-g-MA levou a melhorias na deformação do material, mas diminuiu a processabilidade. A natureza química dos materiais pode explicar estes resultados, já que o SEBS-g-MA apresenta compatibilidade com o SBR existente no GTR, podendo também ocorrer uma reação entre o seu grupo MA e o grupo fenólico OH do GTR.

Hyo *et al.* [54] também descreveram este efeito do betume num estudo em que utilizaram de forma simultânea agentes compatibilizantes e GTR tratado com betume. Chegaram à conclusão que com o aumento da percentagem de betume houve melhorias mais significativas na deformação à rotura e na processabilidade do material, explicando esse comportamento pelo seu efeito desvulcanizante e plasticizante. A ação combinada destes dois agentes leva a um maior aumento da deformação destes materiais, acima dos 200%, e à diminuição da tensão de rotura para valores abaixo dos 9 MPa. Analisando o comportamento mecânico e a processabilidade do material, concluem que o SEBS foi o agente compatibilizante utilizado com betume que potenciou melhores resultados.

Awang *et al.* [55] prepararam ligas de PP com GTR modificado com látex e enxofre. Justificam esta opção pelo facto de o látex ser um material renovável, além de consumir menos energia na sua produção, possui, também, boas propriedades adesivas e baixa viscosidade, o que poderá levar a melhorias na compatibilidade entre o PP e o GTR. Os autores concluíram que o tratamento efetuado levou à melhoria da resistência à tração e do módulo de Young. Associam estes resultados à diminuição do tamanho das partículas GTR, provocada pelo processo de preparação mecanoquímico do material, e a uma melhoria na dispersão deste material. Pelas análises morfológicas realizadas observaram o encapsulamento das partículas de GTR na matriz termoplástica, indicando uma maior interação. A adição de látex parece favorecer a formação de uma região na interface entre o PP e o GTR, com consequências positivas na adesão. Apesar das melhorias obtidas nas propriedades, a deformação máxima na rotura é da ordem dos 30%, o que é consideravelmente baixo para um TPE. As propriedades térmicas deste material não tiveram alterações significativas, mas a capacidade de absorção de líquidos diminuiu devido à maior interação entre fases.

## ***ii) Ligas trifásicas***

A reciclagem de GTR pode ser potenciada através da formulação de ligas TPE trifásicas ( $\text{TPE}^{\text{GTR}}$ ), constituídas por uma fase termoplástica, uma elastomérica e pelo GTR. Para se obterem ligas  $\text{TPE}^{\text{GTR}}$  com propriedades mecânicas adequadas a um TPE deve-se assegurar que o elastómero escolhido é compatível com as partículas de GTR e com a matriz termoplástica.



O elastômero tem a função de promover o aumento da tenacidade da matriz polimérica e de compatibilização do GTR com essa matriz. Essa compatibilização tecnológica [21] ocorre quando o elastômero tem as características necessárias para encapsular as partículas de GTR. Consegue-se, desta forma, sob a aplicação de uma carga, uma melhor transferência de tensões entre as fases constituintes, melhorando as suas propriedades mecânicas. Recomenda-se, para o efeito, a escolha de um material que esteja na constituição das partículas GTR, caso do NR e SBR, e também com boa compatibilidade com a matriz termoplástica de natureza olefínica, como a EPDM [56].

Naskar *et al.* [5] estudaram o efeito da vulcanização dinâmica e de várias composições EPDM/GTR/ HDPE nas propriedades mecânicas. Utilizaram um HDPE modificado com acrílico para promover o reforço da ligação entre o GTR e a fase termoplástica. Numa primeira fase promoveram a vulcanização dinâmica das ligas recorrendo ao agente de vulcanização DCP. Analisaram o efeito da percentagem de DCP nas propriedades mecânicas, tendo chegado à conclusão que com o seu aumento a tensão de rotura, o módulo de elasticidade e a dureza aumentam, enquanto a deformação na rotura diminui. Mantendo constante a relação de mistura entre EPDM e GTR (50/50) variaram a percentagem das fases elastomérica e termoplástica. Verificaram que para valores entre 30 e 50% de HDPE na composição, a liga assume um comportamento de um TPE. Com o aumento dessa percentagem, a tensão de rotura, módulo de elasticidade e dureza também aumentam. Contudo, constatam que acima dos 50% de HDPE a deformação na rotura é inferior a 100%. Concluem que para valores superiores de HDPE as ligas assumem um comportamento mecânico mais característico de um termoplástico.

Grigoryeva *et al.* [57] estudaram a incorporação de EPDM e GTR reciclados na formulação de ligas TPE. Para compensar a baixa adesão entre os componentes propuseram a utilização de betume para promover a compatibilização entre materiais e a desvulcanização do GTR. Analisaram também o efeito da utilização de vários processos de mistura nas propriedades das ligas: desde a mistura simultânea de todos os materiais até à realização de operações preliminares, como a mistura prévia do GTR com o betume sob o efeito da temperatura. Analisaram também diferentes equipamentos de mistura, descontínuos e contínuos, câmara de mistura *brabender* e uma extrusora mono-fuso. Os resultados obtidos mostram o efeito positivo do betume no tratamento do GTR, bem como o efeito da estratégia utilizada. Como procedimento mais adequado de preparação dos compósitos recomendam a realização prévia de um pré-aquecimento do material GTR/betume antes da operação de mistura com outros componentes da liga. Analisando o grau de reticulação das diferentes ligas, através da determinação da fração gel do material (extração Soxhlet), verificaram que o betume atua como agente desvulcanizante, quebrando as ligações de enxofre do GTR, levando à ativação e funcionalização da sua superfície, e consequentemente promovendo a sua compatibilização. Numa etapa posterior de revulcanização, o enxofre libertado e o enxofre dos

componentes do betume têm também um papel na co-vulcanização da mistura pré-aquecida de GTR/Betume com o elastómero EPDM.

Lievana [10] analisou o processo de regeneração do GTR por betume em processos descontínuos e contínuos (extrusora), em várias condições de processamento. Constatou que a eficiência da reclamação depende da temperatura inicial a que o processo ocorre, das tensões de corte desenvolvidas no processo de mistura e do tempo do tratamento. Analisando o grau de reticulação dos materiais, chegou à conclusão que em processos descontínuos, devido ao maior tempo de tratamento, a percentagem de regeneração do GTR é superior à obtida no processo contínuo. Concluiu que o betume atua não só como elemento plasticizador, mas também como um agente desvulcanizante, facto também comprovado por outros autores [57].

Costa *et al.* [58] analisaram a resistência ao impacto e as propriedades térmicas de ligas bifásicas e trifásicas contendo PP, GTR e EPDM. Para ligas PP/EPDM constataram um aumento na resistência ao impacto na ordem dos 500%, relativamente ao PP. Para ligas PP/GTR o aumento não foi significativo. Justificam este resultado pela baixa adesão e dispersão inadequada das partículas GTR na matriz termoplástica. Quando estudaram a influência do EPDM em ligas PP/GTR obtiveram, em determinadas formulações, propriedades similares às da liga PP/EPDM (55/45).

Majid *et al.* [59] realizaram a substituição parcial de NR por GTR numa liga TPE constituída por LDPE/NR (60/40). Estabeleceram como objectivo do estudo a formulação de uma liga com as características de um TPV. Recorreram à vulcanização dinâmica do material, utilizando o DCP como agente vulcanizador, e também a um agente compatibilizante (MA). Constataram o efeito significativo da utilização deste processo reativo nas propriedades mecânicas das ligas, por comparação com ligas TPE não modificadas, mas com as mesmas percentagens de termoplástico e de fases elastomérica. Através de análises em SEM comprovaram melhorias na adesão entre as diferentes fases, indicando o aumento da adesão e a diminuição da tensão interfacial entre as fases como justificação para o aumento da tensão de rotura do material. Com o aumento da percentagem de GTR na liga observaram um aumento da dureza e uma diminuição da deformação na rotura, mantendo-se, contudo, acima dos 150%. Nas ligas não modificadas a deformação situou-se sempre abaixo dos 100%. Concluíram que com a estratégia utilizada é possível obter uma liga com as características de um TPV.

Mészáros *et al.* [60] analisaram a influência da incorporação do copolímero EVA nas propriedades mecânicas das ligas feitas com LDPE/GTR. Justificaram esta opção pelo facto do EVA ter uma boa compatibilidade interfacial com o PE e o GTR, assim como propriedades elastoméricas relevantes. Analisando os resultados da deformação na rotura verificaram que as ligas com EVA apresentam valores característicos de um TPE, independentemente da percentagem de GTR, ao contrário das

ligas LDPE/GTR, em que ocorre uma diminuição substancial da deformação na rotura do material com o aumento da percentagem de GTR.

Li *et al.* [61] analisaram o efeito de diferentes elastómeros, etileno-octeno-copolímero (EOC), EPDM e EPR, nas propriedades mecânicas de ligas ternárias à base de HDPE e GTR. Realizaram também o estudo da vulcanização dinâmica das ligas com DCP. Verificaram que a adição de elastómero promove um aumento da sua deformação na rotura, contudo, abaixo dos 100%, e uma redução na tensão de rotura do material. Com a vulcanização dinâmica obtiveram melhorias significativas nas ligas estudadas, com valores da deformação na rotura superiores a 100%. O EOC foi o material onde as melhorias foram mais significativas, devido ao seu maior grau de reticulação. Um estudo de envelhecimento (70 °C durante 24h) levou a alterações pouco significativas (na ordem dos 5%), revelando as ligas um bom comportamento nesta vertente.

Rocha *et al.* [62] analisaram ligas à base de Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE), GTR e EOC com diferentes conteúdos de octeno. Não realizaram qualquer tratamento do GTR ou vulcanização dinâmica. Verificaram melhorias nas propriedades mecânicas das ligas com a incorporação da fase elastomérica. Com uma pequena percentagem de EOC (5%) conseguiram aumentar significativamente a deformação na rotura, sugerindo que tal efeito possa estar associado ao encapsulamento das partículas de GTR pelo EOC. O elastómero com maior percentagem de octeno induz as melhores propriedades mecânicas, o que pode ser explicado pelo aumento da interação interfacial entre os materiais.

## **2.4 Sumário do estado da arte**

Da revisão bibliográfica realizada constata-se que a reciclagem de GTR, devido à sua natureza vulcanizada, é um desafio de complexa resolução. Alguns dos estudos realizados mostram que a incorporação de GTR em ligas TPE é uma via promissora que poderá permitir a sua reciclagem em larga escala. Os problemas com a adesão do GTR na matriz termoplástica continuam, contudo, a ser um obstáculo na formulação de uma liga TPE<sup>GTR</sup>.

São várias as estratégias estudadas para tentar obter uma liga com propriedades mecânicas típicas de um TPE. Os estudos incidem principalmente na utilização de processos químicos para promover a regeneração do GTR, a modificação da sua superfície e compatibilização com outros materiais. Devido às elevadas quantidades de pneus em fim de vida, as estratégias exploradas continuam a apresentar complexidades de ordem técnica, assim como problemas de sustentabilidade ambiental e económica.

Os estudos sobre a cinética de cristalização nas ligas TPE<sup>GTR</sup>, e o seu impacto nas propriedades mecânicas, são poucos ou inexistentes.

Os estudos sobre o comportamento reológico destes materiais não se encontram orientados para o seu processamento e para a industrialização por processos como a moldação por injeção ou extrusão.

## **2.5 Estratégia e objetivos da tese**

O estudo realizado pretende contribuir para a valorização do GTR (*upcycling*) através do desenvolvimento de novas ligas TPE<sup>GTR</sup> para a indústria da moldação por injeção.

O desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup> é assente num princípio de sustentabilidade ambiental, promovendo métodos de compatibilização que não recorram a processos químicos para realizar a regeneração ou modificação da superfície da borracha de pneu, ou a métodos reativos na formulação das ligas TPE<sup>GTR</sup>, afastando-se, assim, a via da vulcanização dinâmica para promover a melhoria da adesão entre os materiais.

Propõe-se, no presente trabalho, explorar a via da compatibilização tecnológica entre a fase termoplástica e o GTR. Tal poderá ser conseguido através do desenvolvimento de ligas ternárias, constituídas por uma fase termoplástica, pelo GTR e por um elastómero com características para atuar como elemento de ligação entre os diferentes materiais.

Para contribuir para um desenvolvimento mais sustentável de ligas TPE<sup>GTR</sup>, são utilizadas partículas de GTR obtidas por processos mecânicos, com menores custos energéticos do que o processo criogénico.

Pretende-se desenvolver uma liga com propriedades mecânicas características de um TPE comercial. Com este objetivo são desenvolvidos estudos relativos à morfologia, resistência mecânica e cinética da cristalização das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

O desenvolvimento das ligas TPE<sup>GTR</sup> tem como pressuposto a sua industrialização, quer do ponto de vista da formulação quer do ponto de vista da processabilidade e das tecnologias de fabrico. Para esse efeito são realizados estudos reológicos e a simulação numérica do processo de moldação por injeção usando ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Com as áreas de estudo propostas pretende-se promover o fabrico de produtos à base de TPE<sup>GTR</sup> pelo processo de moldação por injeção, com processabilidade e desempenho mecânico similares a um produto produzido com um TPE comercial.

## 2.6 Referências

1. Rajalingam, P.B., W. E., The role of functional polymers in ground rubber tire-polyethylene composite. *Rubber Chemistry and Technology*, 1992. 65: p. 908-916.
2. Oliphant, K.B., W. E., The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. *Polymer Engineering and Science*, 1993. 33(3): p. 166-174.
3. Pramanik, P.K.B., W. E., Toughening of ground rubber tire filled thermoplastic compounds using different compatibilizer systems. *Plastics, Rubber and Composites*, 1995. 24(4): p. 229-237.
4. Pramanik, P.K.D., B., Recycled plastic compounds containing ground rubber tires as filler. , in *SPE - ANTEC S.O.P. Engineers*, Editor 1995: Boston, USA p. 3738-3742.
5. Naskar, A.K., Bhowmick, A.K., and De, S.K., Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire. *Polymer Engineering & Science*, 2001. 41(6): p. 1087-1098.
6. Radeschkumar, A. and Karger-Kocsis, J., Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber. *Plastics Rubber and Composites*, 2002. 31: p. 99-105.
7. Scheirs, J., Rubber tyre recycling, in *Polymer Recycling*, J.W.a. Sons, Editor 1998: New York. p. 410-456.
8. Tobolsky, A.V., *Properties and Structure of Polymers* 1960, New York John Wiley & Sons
9. Adhikari, B., De, D., and Maiti, S., Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, 2000. 25(7): p. 909-948.
10. Lievana, E.J., Recycling of ground tyre rubber and polyolefin wastes by producing thermoplastic elastomers, in *Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik* 2005, Technical University of Kaiserslautern.
11. Thostenson, E.T. and Chou, T.W., Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 1999. 30(9): p. 1055-1071.
12. Scuracchio, C.H., Waki, D.A., and Bretas, R.S., *Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006. 16(1): p. 46-52.
13. Isayev, A.I., Chen, J., and Tukachinsky, A., *Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste rubbers*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1995. 68: p. 267-280.
14. Isayev, A.I., Yushanov, S.P., Kim, S.-H., and Levin, V.Y., *Ultrasonic devulcanization of waste rubbers: Experimentation and modeling*. *Rheologica Acta*, 1996. 35(6): p. 616-630.
15. Tapale, M. and Isayev, A.I., *Continuous ultrasonic devulcanization of unfilled NR vulcanizates*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. 70(10): p. 2007-2019.
16. Scaffaro, R., Dintcheva, N.T., Nocilla, M.A., and La Mantia, F.P., Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: Mechanical and rheological analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 90(2): p. 281-287.
17. Guo, X., Xiang, D., Duan, G., and Mou, P., *A review of mechanochemistry applications in waste management*. *Waste Management*, 2010. 30(1): p. 4-10.
18. Jana, G.K. and Das, C.K., *Devulcanization of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005. 44(8): p. 1399 - 1412.
19. Jana, G.K. and Das, C.K., *Devulcanization of automobile scrap tyres by a mechanochemical process*. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2005. 21(4): p. 319 -331.
20. De, D., Das, A., De, D., Dey, B., Debnath, S.C., and Roy, B.C., *Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent*. *European Polymer Journal*, 2006. 42(4): p. 917-927.
21. Karger-Kocsis, J., Mészáros, L., and Bárány, T., *Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers*. *Journal of Materials Science*, 2013. 48(1): p. 1-38.
22. Lee, S.H., Hwang, S.H., Kontopoulou, M., Sridhar, V., Zhang, Z.X., Xu, D., and Kim, J.K., *The effect of physical treatments of waste rubber powder on the mechanical properties of the revulcanizate*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 112(5): p. 3048-3056.
23. Fuhrmann, I. and Karger-Kocsis, J., *Photoinitiated grafting of glycidyl methacrylate and methacrylic acid on ground tire rubber*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 89(6): p. 1622-1630.

- 
24. Baranwal, K.C. and Klingensmith, W.H., *Recycled Rubber*, in *Rubber Technology, Compounding and testing for performance*, J.S. Dick, Editor 2001, Hanser Gardner: Cincinnati. p. 284-296.
  25. Osborn, J.D., *Reclaimed tire rubber in TPE compounds*. Rubber World, 1995: p. 34-35.
  26. ASTM, *Standard Terminology Relating to Rubber*, in *D1556 A.S.f.T.a. Materials*, Editor 1997: Philadelphia, PA.
  27. Scholz, H., Pötschke, P., Michael, H., and Mennig, G., *Morphology and mechanical properties of elastomeric alloys from rubber crumb and thermoplastics*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002. **55**(11): p. 584-589.
  28. *Rubber Technology Compounding and testing for performance*, ed. J.S. Dick 2001, Cincinnati: Hanser Gardner. 264-283.
  29. Montoya, M., Tomba, J.P., Carella, J.M., and Gobernado-Mitre, M.I., *Physical characterization of commercial polyolefinic thermoplastic elastomers*. European Polymer Journal, 2004. **40**(12): p. 2757-2766.
  30. R. Holzer, K.M., Composition of matter comprising polypropylene and an ethylene-propylene copolymer, 1966: US.
  31. Gessler A.M., Haslett W.H., Process for preparing a vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinated butyl rubber, 1962: US.
  32. Fisher, W.K., Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic, 1973: US.
  33. Coran A.Y., Patel R.P., Rubber-thermoplastic compositions. Part I. EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates. Rubber Chemical Technology, 1980. **53**.
  34. Coran A.Y., Patel R.P., Williams-Headd D., Rubber-thermoplastic compositions. Part V. selecting polymers for thermoplastic vulcanizates. Rubber Chemical Technology, 1982. **55**.
  35. Ousa, A., Ishiaku, U.S., and Ohd-Ishak, Z.A., Oil-resistance studies of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomer. Journal Applied Polymer Science. , 1998. **69**.
  36. Abdou-Sabet, S. and Fath, M.A., Thermoplastic elastomeric blends of olefin rubber and polyolefin resin, 1982, Google Patents.
  37. Raetzsch, M., Reichelt, N., Hesse, A., Bucka, H., Stolp, M., and Radusch, H.J., Thermoplastic elastomers of good dyeability and high strength and elasticity as well as impact-resistant polymer blends produced therefrom, 2001, Google Patents.
  38. Dick, J.S., Rubber Technology Compounding and testing for performance 2001: Hanser Publishers.
  39. Abdou-Sabet, S. and Datta, S., *Thermoplastic vulcanizates*, in *Polymer Blends: Performance*, D.R. Paul and C.B. Bucknall, Editors. 2000, John Wiley & Sons: New York. p. 517-556.
  40. Phadke, A.A.C., K. S.; De, S. K., *Cryoground rubber-natural rubber blends*. Rubber Chemistry and Technology, 1984. **57**: p. 19-33.
  41. Phadke, A.A. and De, S.K., *Effect of cryo-ground rubber on melt flow and mechanical properties of polypropylene*. Polymer Engineering & Science, 1986. **26**(15): p. 1079-1087.
  42. Ceni, J., De, P.P., Bhowmick, A.K., and De, S.K., Recycling of EPDM waste. II. Replacement of virgin rubber by ground EPDM vulcanizate in EPDM/PP thermoplastic elastomeric composition. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(13): p. 3304-3312.
  43. Ceni, J., De, P.P., Bhowmick, A.K., and De, S.K., *Recycling of EPDM waste. I. Effect of ground EPDM vulcanizate on properties of EPDM rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(13): p. 3293-3303.
  44. Nevatia, P., Banerjee, T.S., Dutta, B., Jha, A., Amit, K.N., and Anil, K.B., *Thermoplastic elastomers from reclaimed rubber and waste plastics*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**(9): p. 2035-2042.
  45. Al-Malaika, S.A., E. J., Thermoplastic elastomers: part III-ageing and mechanical properties of natural rubber-reclaimed rubber/polypropylene systems and their role as solid phase dispersants in polypropylene/polyethylene blends. Polymer Degradation and Stability, 1989. **26**: p. 31-41.
  46. Ismail, H., Awang, M., and Hazizan, M.A., Effect of waste tire dust (WTD) size on the mechanical and morphological properties of polypropylene/waste tire dust (PP/WTD) blends. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006. **45**(4): p. 463 - 468.
  47. Wiessner S, W.U., Zichner M, Michael H, Heinrich G. Effects of interface reactions in compatibilised rubber powder-polypropylene-TPEs. in Polymer Processing Society. 2005. Leipzig.
-

48. Wiessner, S., Wagenknecht, U., Zichner, M., Michael, H., and Heinrich, G., *Effects of interface reactions in compatibilised ground tyre rubber polypropylene elastomeric alloys*. *Plastics Rubber and Composites*, 2006. **35**: p. 393-400.
49. Awang, M. and Ismail, H., Preparation and characterization of polypropylene/waste tyre dust blends with addition of DCP and HVA-2 (PP/WTDP-HVA2). *Polymer Testing*, 2008. **27**(3): p. 321-329.
50. Dluzeski, P.R., *Peroxide vulcanization of elastomers*. *Rubber Chemistry and Technology*, 2001. **74**(3): p. 451-492.
51. Lee, S.H., Balasubramanian, M., and Kim, J.K., *Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/polypropylene blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **106**(5): p. 3209-3219.
52. Lee, S.H., Zhang, Z.X., Xu, D., Chung, D., Oh, G.J., and Kim, J.K., *Dynamic reaction involving surface modified waste ground rubber tire powder/polypropylene*. *Polymer Engineering & Science*, 2009. **49**(1): p. 168-176.
53. Zhang, S.L., Xin, Z.X., Zhang, Z.X., and Kim, J.K., *Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder*. *Waste Management*, 2009. **29**(5): p. 1480-1485.
54. Lee, S.H., Balasubramanian, M., and Kim, J.K., *Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. I. Truck tire model material/polypropylene blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **106**(5): p. 3193-3208.
55. Awang, M., Ismail, H., and Hazizan, M.A., Processing and properties of polypropylene-latex modified waste tyre dust blends (PP/WTDDL). *Polymer Testing*, 2008. **27**(1): p. 93-99.
56. Kumar, C.R., Fuhrmann, I., and Karger-Kocsis, J., *LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **76**(1): p. 137-144.
57. Grigoryeva, O.P., Fainleib, A.M., Tolstov, A.L., Starostenko, O.M., Lievana, E., and Karger-Kocsis, J., Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer rubber, and ground tire rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **95**(3): p. 659-671.
58. Costa, H.M., Ramos, V.D., and Rocha, M.C.G., Analysis of thermal properties and impact strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM mixtures in single screw extruder. *Polymer Testing*, 2006. **25**(4): p. 498-503.
59. Majid Rezaei, A., Azam Jalali, A., and Hossien, N., Partial replacement of NR by GTR in thermoplastic elastomer based on LLDPE/NR through using reactive blending: Its effects on morphology, rheological, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **115**(4): p. 2416-2422.
60. Mészáros, L., Tábi, T., Kovács, J.G., and Bárány, T., The effect of EVA content on the processing parameters and the mechanical properties of LDPE/ground tire rubber blends. *Polymer Engineering & Science*, 2008. **48**(5): p. 868-874.
61. Li, Y., Zhang, Y., and Zhang, Y.X., *Structure and mechanical properties of SRP/HDPE/POE (EPR or EPDM) composites*. *Polymer Testing*, 2003. **22**(8): p. 859-865.
62. Rocha, M.C.G., Leyva, M.E., and Oliveira, M.G., Thermoplastic elastomers blends based on linear low density polyethylene, ethylene-1-octene copolymers and ground rubber tire. *Polímeros*, 2014. **24**(1): p. 23-29.

### 3 Morfologia e desempenho mecânico de ligas TPE<sup>GTR</sup>

Neste capítulo apresentam-se dois estudos sobre a morfologia e propriedades mecânicas de ligas ternárias de PP, GTR e elastômero virgem (TPE<sup>GTR</sup>), desenvolvidos com o objetivo de obter uma liga à base de GTR com propriedades similares às de um TPE comercial. O elastômero é utilizado para promover o encapsulamento do GTR e, dessa forma, compensar a diminuição das propriedades mecânicas das ligas com a presença de GTR. O estudo da morfologia das ligas desenvolvidas mostra a existência de novas interfaces entre os materiais. A incorporação do elastômero promove o aumento da resistência ao impacto e da extensão na rotura, o que pode ser atribuído ao encapsulamento do GTR e ao aumento da tenacidade da matriz termoplástica.

*Nota prévia: Muito do que consta nas secções 3.3 e 3.4 encontra-se publicado em:*

Lima, P., Oliveira, J. and Costa, V. (2014). Partial replacement of EPDM by GTR in thermoplastic elastomers based on PP/EPDM: Effects on morphology and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci. 131, 40160, doi: 10.1002/app.40160

Lima, P. S., Oliveira, J. M., Costa, V. A. F. (2015), Partial replacement of EPR by GTR in highly flowable PP/EPR blends: Effects on morphology and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci., 132, 42011, doi: 10.1002/app.42011

#### 3.1 Introdução

O estudo sobre a morfologia e propriedades mecânicas de ligas TPE<sup>GTR</sup> é a primeira parte do plano proposto para obter uma liga com propriedades similares a uma liga TPE comercial.

Uma das características das ligas TPE é a sua deformação na rotura, normalmente acima dos 100%. Este parâmetro é usualmente determinado através de ensaios de tração. Esta deformação deve ser tida em consideração no desenvolvimento de um TPE<sup>GTR</sup>, estando relacionada com a ductilidade do material e, em sistemas multifásicos, com a natureza dos materiais utilizados e sua compatibilidade.

A capacidade de um polímero resistir a determinadas solicitações mecânicas sem fraturar é uma característica importante em muitas aplicações de índole estrutural. A resistência ao impacto pode ser importante do ponto de vista de engenharia, dependendo não só da tenacidade, mas também da geometria, modo de carregamento e condições ambientais [1]. Algumas estratégias têm sido implementadas para promover o aumento da resistência ao impacto de materiais poliméricos, como a incorporação de uma fase elastomérica dentro da matriz polimérica, ou, em polímeros semi-cristalinos, a alteração da sua estrutura cristalina [2].

As ligas PP/GTR apresentam uma baixa resistência ao impacto devido à falta de adesão entre os materiais e à natureza vulcanizada do GTR [3]. Este comportamento pode ser explicado pelo facto



de o GTR disperso na matriz polimérica atuar como elemento de concentração de tensões, tendo um efeito iniciador do modo de falha do material. Sob a aplicação de uma carga, a deformação induzida no material leva à separação do GTR da matriz, o que resulta em locais privilegiados de iniciação e propagação de fendas, diminuindo significativamente a tenacidade das ligas poliméricas.

Os estudos apresentados têm por objetivo analisar a morfologia e comportamento mecânico de ligas TPE<sup>GTR</sup>, analisando o efeito de dois elastômeros distintos na sua constituição, um elastômero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e um novo elastômero obtido por catálise metalocênica de etileno-propileno (EPR). Na primeira parte deste capítulo é realizada uma breve introdução relativa às propriedades mecânicas de ligas constituídas por uma fase termoplástica e por uma fase elastomérica. Na segunda parte do capítulo são apresentados os estudos sobre a morfologia e propriedades mecânicas das ligas TPE<sup>GTR</sup> desenvolvidas.

### **3.1.1 Propriedades mecânicas**

A classificação do comportamento à fratura dos materiais pode ser estabelecida em função da quantidade de energia absorvida ou da deformação sofrida sob a aplicação de uma determinada tensão. Pode-se caracterizar a fratura como frágil quando associada a uma pequena quantidade de energia absorvida no processo de fratura, ou dúctil quando a fratura é precedida pela absorção de quantidades de energia relativamente elevadas. A fratura pode também ser definida como dúctil quando for precedida por intensa deformação plástica e como frágil quando a deformação, que precede a fratura, for muito pequena ou mesmo nula (exemplo: fratura em cerâmicos tradicionais).

O processo de fratura envolve duas etapas dentro do material: a formação e a propagação de fissuras sob a aplicação de uma tensão. O local onde se inicia o mecanismo de falha ocorre em zonas de concentração de tensões, decorrentes da existência de defeitos no material, como vazios, deslocamentos ou inclusões.

Na fratura frágil o processo de falha ocorre de forma relativamente brusca. Este processo está associado à existência de microcavidades, confinados num pequeno volume de material, que sob a aplicação de uma tensão rapidamente evoluem para fendas.

A fratura dúctil poderá ocorrer devido à existência de deformação plástica muito localizada no material. Neste tipo de fratura um polímero falha sob deformação sem alterações no volume (cedência por corte - *shear yielding*) ou com alteração de volume, pela formação de novas superfícies dentro do material (fibrilação - *crazing*) [1]. Dada a sua relevância para o presente trabalho será analisado de seguida os processos de fratura dúctil.

### ***Fibrilação (Crazing)***

Durante o processo de deformação ocorre na zona de falha a criação e propagação de microvazios, formando-se microcavidades e estruturas fibrilares altamente orientadas. Com o aumento da tensão aplicada ocorre o crescimento das estruturas fibrilares até ao ponto de rotura e o consequente crescimento das microcavidades e a sua coalescência, dando, assim, origem ao aparecimento e propagação de uma fissura responsável pela fratura do material (*crazes*) (Figura 7). Este processo de formação e crescimento de estruturas fibrilares, que antecede a formação da fissura, promove uma maior absorção da energia de fratura e, como consequência, o aumento da tenacidade do material.

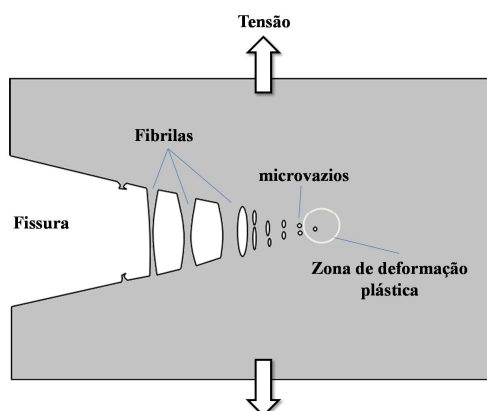


Figura 7 - Esquema da formação de fissuras pela propagação de microvazios (adaptado de [4]).

### ***Cedência por corte***

Cedência por corte é o resultado da deformação plástica generalizada no material ou localizada em forma de bandas de corte. A formação das bandas de corte deve-se ao escorregamento limitado/cedência das cadeias moleculares adjacentes, segundo um ângulo aproximado de 45°, relativamente à direção da tensão aplicada. Esse escorregamento leva à formação de bandas altamente orientadas entre camadas de material. Este mecanismo de fratura é mais eficaz na dissipação de energia, comparativamente à fibrilação, já que todo o volume do material que se deforma plasticamente participa no processo.

### **3.1.2 Tenacidade de ligas termoplásticas com borracha**

A resistência ao impacto do PP pode ser melhorada através da incorporação de elastómeros, como o EPDM e o EPR. Este efeito da borracha no comportamento mecânico da matriz deve-se à modificação do mecanismo de falha. Estes mecanismos são influenciados pelas propriedades da matriz e pela morfologia da liga. Várias explicações têm sido dadas para explicar este efeito das borrachas. A maior parte estabelece que a absorção de energia ocorre maioritariamente na matriz

polimérica, tendo as partículas de borracha a função de promover e controlar a deformação na matriz. Essas partículas atuam como elementos de concentração de tensões dentro da matriz, induzindo uma deformação plástica localizada. Estes pontos de concentração máxima de tensões triaxiais localizam-se, normalmente, na zona de maior raio das partículas. A matriz deforma-se sendo a energia dissipada por *crazing*, cedência por corte ou a combinação dos dois mecanismos. A natureza da matriz vai ditar qual o mecanismo responsável. Se a tensão necessária para iniciar as microcavidades for inferior à tensão de cedência do material da matriz, a falha do material ocorre pelo mecanismo *crazing*. Se for maior que a tensão de cedência a falha ocorre por cedência por corte, sendo a borracha iniciadora das bandas de corte [5, 6].

Sob a aplicação de uma tensão, as bandas de corte ou as *crazes* evoluem no sentido das partículas adjacentes, percorrendo o caminho de menor resistência. Os campos de tensão geram-se à volta de cada partícula, e a partir de uma dada concentração de partículas no material os campos de tensão podem-se sobrepor. Isto significa que a dimensão das partículas existentes na matriz polimérica, o seu grau de dispersão e a distância entre partículas vão influenciar a tensão necessária para a ocorrência da deformação na liga polimérica. A coexistência dos dois mecanismos pode induzir uma melhoria mais efetiva da tenacidade. As bandas de corte, além de absorverem a energia, funcionam como barreira à propagação das microcavidades, retardando o desenvolvimento da fissura. As próprias partículas de borracha, além de servirem como pontos de concentração de tensões, que dão origem à formação das microcavidades, servem como barreira ao seu crescimento (Figura 8) [7-11].

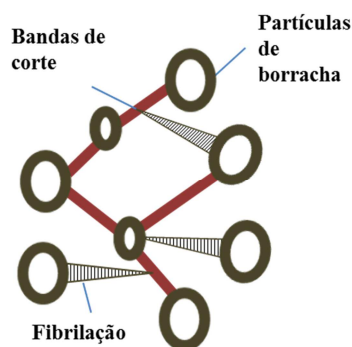


Figura 8 - Esquema do efeito combinado dos mecanismos de *crazing* e de bandas de corte (adaptado de [12]).

Desta forma, a incorporação de borracha na matriz induz um número alargado de microcavidades aumentando a capacidade de absorção de energia do material. A existência das microcavidades pode ser verificada pela formação de regiões branqueadas pela tensão, na zona de maior deformação de um provete.

## Cavitação

Associado ao mecanismo de cedência por corte pode ocorrer a cavitação das partículas de borracha. No início da aplicação de uma tensão as partículas deformam-se conjuntamente com a matriz. Com o aumento da deformação aumenta a tensão hidrostática de tração existente dentro da partícula, levando à sua cavitação. Com a cavitação ocorre a dissipação da energia acumulada no material, promovendo uma redução das tensões triaxiais locais, induzindo a redução da tensão e promovendo a formação de bandas de corte entre as partículas. A cavitação depende do módulo de Young do material, e deve acontecer a um nível de tensões inferior ao requerido para a formação de *crazes* na matriz para que haja um aumento efetivo da tenacidade [13]. A coexistência do processo de cavitação com a formação de bandas de corte leva à formação de bandas dilatacionais (Figura 9) que induzem o aumento da tenacidade do material, sendo o seu efeito similar ao do *crazing*. Estas bandas podem-se deformar por efeitos extensionais e de corte.

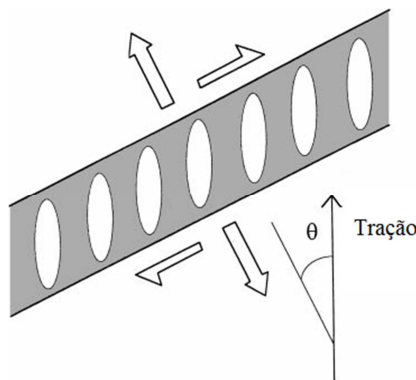


Figura 9 - Esquema de uma banda dilatacional (adaptado de [7]).

## Morfologia

O modo de fratura é também condicionado pela morfologia da liga polimérica, a qual depende do tipo de interações moleculares e das interfaces resultantes. Uma melhor compatibilidade entre os materiais leva a uma diminuição da tensão interfacial e ao aumento da transferência de tensões entre as fases, o que resulta normalmente numa diminuição da dimensão das partículas dispersas e no aumento da sua deformação. Para atuarem de forma eficaz como elementos de concentração de tensões as partículas devem estar bem dispersas, aumentando, desta forma, a tenacidade do material. A dimensão ótima desses domínios depende dos mecanismos de fratura e da natureza dos materiais. Kim *et al.* [11] analisaram o efeito da dimensão das partículas no mecanismo de falha em ligas com PP/EPR, para ensaios realizados com baixas velocidades de deformação. Verificaram que na presença de domínios de borracha com diâmetro da ordem de 0,3  $\mu\text{m}$  a fratura do material ocorre através de cedência por corte. Com domínios na gama de 1,6  $\mu\text{m}$  a fratura ocorre por *crazing* múltiplo.

## 3.2 Ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPDM: morfologia e propriedades mecânicas

### 3.2.1 Introdução

O estudo realizado tem por objetivo analisar as propriedades mecânicas de ligas binárias e ternárias, tendo como componente reciclado o GTR, como fase elastomérica o EPDM e como fase termoplástica o PP homopolímero. A escolha da EPDM para constituir a fase elastomérica faz parte da estratégia para se obter uma liga TPE<sup>GTR</sup> com propriedades similares às de um TPE comercial. O EPDM foi escolhido pela sua potencial compatibilidade com materiais poliolefinicos [14, 15]. O estudo permite avaliar a capacidade da EPDM promover o aumento da tenacidade das ligas à base de GTR, assim como de realizar o encapsulamento do GTR [16, 17].

São estudadas ligas binárias constituídas por PP/GTR e PP/EPDM, com diferentes concentrações, com o objetivo de analisar o efeito individual dos materiais nas propriedades mecânicas. O estudo das propriedades mecânicas em ligas ternárias, constituídas por PP como fase termoplástica e EPDM/GTR como fase elastomérica, permite compreender o efeito de diferentes composições no desenvolvimento de uma liga TPE<sup>GTR</sup>.

### 3.2.2 Materiais e métodos experimentais

#### Materiais

Os materiais utilizados na formulação das ligas são os seguintes:

*Componente reciclado:* borracha de pneu reciclada (GTR) proveniente da empresa Biosafe S.A., Portugal, com a designação comercial FB 00-08, obtida por trituração por processo mecânico à temperatura ambiente, classe 635 a 20 Mesh, com densidade 0,6 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>.

*Componente termoplástico:* PP homopolímero, com a referência comercial PPH10060, fornecido pela Total Petrochemicals, sendo especialmente adequado para injeção de peças finas ou/e complexas, com um índice de fluidez (MFI) de 35 g/10 min (230 °C; 2,16 kg) e densidade de 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

*Componente elastomérico:* Elastómero EPDM, Buna EP G2470 da Lanxess, adequada para moldação por injeção, com 69 % etileno (% mássica), 4.2 % de etilideno norborneno (ENB) como dieno, densidade de 0,86 g/cm<sup>3</sup>, Viscosidade Money (ML(1+4) a 125 °C) de 22 MU e um MFI de 0,5 g/10 min (230 °C; 2,16 kg).

### Composição das ligas

As ligas estudadas encontram-se identificadas na Figura 10a. O primeiro conjunto de ligas foi definido para estudar o efeito da EPDM na morfologia e propriedades mecânicas de ligas binárias à base de PP, variando a percentagem das duas fases constituintes (Figura 10b). O segundo conjunto (Figura 10c) foi definido para comparar o efeito de cada componente, GTR e EPDM, numa liga com a mesma percentagem de fase termoplástica e elastomérica. O terceiro conjunto (Figura 10d) foi definido com o objetivo de avaliar o efeito de substituição da EPDM por GTR, variando a composição destes elementos dentro da fase elastomérica.

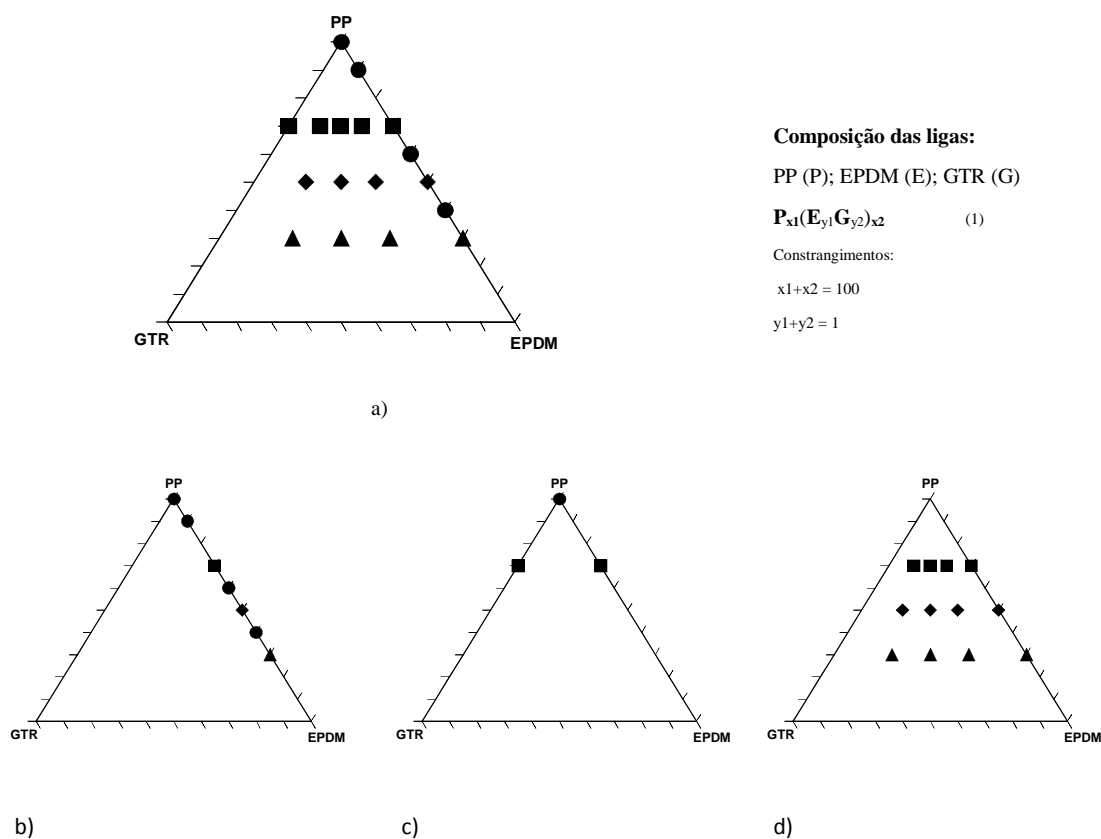


Figura 10 - Composição das ligas estudadas: diagramas ternários.

A composição das ligas estudadas encontra-se resumida na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição das ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPDM.

Ligas PP (P); EPDM (E); GTR (G)		Designação	PP (% mássica)	EPDM (% mássica)	GTR (% mássica)
Constrangimentos: $x_1 + x_2 = 100$ e $y_1 + y_2 = 1$	Material de referência	P <sub>100</sub>	100	0	0
Ligas binárias  <b>P<sub>x1</sub>(E<sub>y1</sub>G<sub>y2</sub>)<sub>x2</sub></b>  $x_1 = (90; 70; 60; 50; 40; 30)$ $y_1 = (0; 1)$	P <sub>x1</sub> E <sub>x2y1</sub> com: y <sub>2</sub> =0	P <sub>90</sub> E <sub>10</sub>	90	10	0
		P <sub>70</sub> E <sub>30</sub>	70	30	0
		P <sub>60</sub> E <sub>40</sub>	60	40	0
		P <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	50	50	0
		P <sub>40</sub> E <sub>60</sub>	40	60	0
		P <sub>30</sub> E <sub>70</sub>	30	70	0
	P <sub>x1</sub> G <sub>x2y2</sub> com: x <sub>1</sub> =70 e y <sub>1</sub> =0	P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	70	0	30
	P <sub>70</sub> (E <sub>y1</sub> G <sub>y2</sub> ) <sub>30</sub>	P <sub>70</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	70	21	9
		P <sub>70</sub> (E <sub>0,5</sub> G <sub>0,5</sub> ) <sub>30</sub>	70	15	15
		P <sub>70</sub> (E <sub>0,3</sub> G <sub>0,7</sub> ) <sub>30</sub>	70	9	21
Ligas ternárias  <b>P<sub>x1</sub>(E<sub>y1</sub>G<sub>y2</sub>)<sub>x2</sub></b>  $x_1 = (70; 50; 30)$ $y_1 = (0.3; 0.5; 0.7)$	P <sub>50</sub> (E <sub>y1</sub> G <sub>y2</sub> ) <sub>50</sub>	P <sub>50</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	50	35	15
		P <sub>50</sub> (E <sub>0,5</sub> G <sub>0,5</sub> ) <sub>50</sub>	50	25	25
		P <sub>50</sub> (E <sub>0,3</sub> G <sub>0,7</sub> ) <sub>50</sub>	50	15	35
	P <sub>30</sub> (E <sub>y1</sub> G <sub>y2</sub> ) <sub>70</sub>	P <sub>30</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	30	49	21
		P <sub>30</sub> (E <sub>0,5</sub> G <sub>0,5</sub> ) <sub>70</sub>	30	35	35
		P <sub>30</sub> (E <sub>0,3</sub> G <sub>0,7</sub> ) <sub>70</sub>	30	21	49

## Métodos experimentais

### Formulação e fabrico dos provetes

A produção de ligas binárias e ternárias foi realizada num equipamento do tipo Brabender (processo descontínuo).

Com o objetivo de promover um melhor encapsulamento do GTR, as ligas ternárias foram produzidas em duas etapas. Uma primeira etapa com elastómero virgem e GTR: para obter uma mistura homogênea, esta operação foi realizada a 180 °C durante 8 min, com uma velocidade dos rotores de mistura de 60 rpm. A mistura obtida foi depois granulada para ser utilizada na etapa seguinte de preparação da formulação. Nesta etapa, o PP foi colocado no equipamento durante 2 min com a mesma velocidade de rotação da etapa anterior. A formulação elastómero/GTR foi colocada no fim desse período, e a mistura trifásica prosseguiu por mais 8 min. A composição final foi, posteriormente, granulada.

Os provetes necessários para os estudos propostos foram obtidos pelo processo de moldação por injeção, recorrendo a uma máquina de injeção, Inauton D65, com 65 toneladas de força de fecho.

Apresenta-se na Tabela 5 os parâmetros base de injeção.

Tabela 5 - Parâmetros de injeção.

Temperatura de injeção (° C)	220
Temperatura do molde (° C)	40
Pressão de injeção (MPa)	4
Pressão de compactação (MPa)	3,5

#### ***Análise termogravimétrica (TGA)***

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) para aferir a não ocorrência de degradação térmica nas ligas até temperaturas superiores às definidas durante o procedimento de formulação, bem como no processamento.

O comportamento térmico foi avaliado por ensaios termogravimétricos num equipamento Shimadzu TGA-50, no intervalo de temperaturas de 20 a 430 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, em amostras de cerca 7 mg, sob um fluxo controlado de azoto seco de 20 ml/min.

#### ***Análise do Índice de Fluides (MFI)***

O MFI dos materiais foi determinado através do equipamento MFI-9 da Davenport, a uma temperatura de 230 °C, com uma carga de 2,16 kg, de acordo com o procedimento constante na norma ISO 1133.

#### ***Caracterização morfológica***

Foram realizados estudos com o objetivo de analisar o tipo de morfologia desenvolvido nas ligas e o possível encapsulamento do GTR pelo elastômero virgem, assim como para observar a dimensão dos domínios de elastômero e a sua dispersão na matriz termoplástica. Estes estudos foram realizados através da técnica de microscopia eletrônica de varrimento (SEM), utilizando um equipamento Hitachi S-4100. Foram preparadas superfícies de fratura usando azoto líquido para evitar danos ou deformação das fases constituintes. Estas superfícies foram submetidas a ataque químico com recurso a xileno (99%), a uma temperatura de 50 °C durante 15 min, para, seletivamente, extrair a fase de elastômero não reticulado. As amostras foram secas e subsequentemente montadas num porta-amostras de alumínio. Antes de se proceder à observação microscópica, a superfície das amostras foi revestida com uma camada de ouro (cerca de 20 nm de espessura) para evitar a deposição de cargas eletrostáticas durante as análises por SEM.



### ***Ensaaios mecânicos***

Os ensaios mecânicos à tração foram realizados num equipamento de testes universal Autograph AG-IS, da Shimadzu, utilizando uma célula de carga de 10 kN. Os ensaios foram realizados a uma velocidade constante de 500 mm/min, em concordância com a norma ASTM D412. A extensão foi medida por um vídeo-extensómetro Shimadzu DVE-201, acoplado à máquina de ensaios universal.

A dureza (Shore D) das amostras foi medida com um equipamento da Teclock Hardness, de acordo com a norma ASTM D 2240.

Os ensaios de impacto IZOD foram realizados num equipamento universal com pêndulo de impacto da Ray Ran. Os provetes de impacto com entalhe foram preparados com um comprimento de 57 mm, 13 mm de largura e 3.2 mm de espessura. O entalhe realizado foi de 2,4 mm com um ângulo de 45°.

Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente, e os resultados apresentados correspondem a uma média de, pelo menos, 5 ensaios.

### ***Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)***

Com vista à determinação da cristalinidade dos materiais recorreu-se à realização de DSC através do equipamento DSC-60 da Shimadzu. Esta técnica de análise térmica será descrita com detalhe no Capítulo 4, dedicado ao estudo da cristalização de ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Usou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, com amostras com cerca de 10 mg. Foram definidos dois ciclos de aquecimento numa gama de temperaturas entre os -120 °C e +200 °C. No primeiro ciclo as amostras foram aquecidas até aos 200 °C, e mantidas a essa temperatura durante um minuto, com o objetivo de eliminar a influência do seu histórico mecânico e térmico. Foram de seguida arrefecidas com azoto líquido até aos -120 °C e aquecidas novamente até aos 200 °C. O comportamento do material foi registado no segundo ciclo de aquecimento.

A cristalinidade corrigida do PP foi calculada tendo em consideração a percentagem mássica de PP na liga, através da seguinte expressão:

$$X_c^c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1-\phi)\Delta H_0} \times 100 \quad (1)$$

com  $\phi$  a fração mássica de borracha presente na liga.

$\Delta H_m$  – Entalpia de fusão calculada sob a área do pico endotérmico obtido pela análise DSC [J/g].

$\Delta H_0$  – Entalpia de fusão de um PP 100% cristalino, definida como 209 J/g [18].

### 3.2.3 Resultados

#### Morfologia - ligas binárias

A morfologia deste tipo de ligas é fortemente dependente da relação de viscosidades, da composição da liga, da tensão interfacial e das condições de processamento [19].

Na Figura 11 observa-se a existência de vazios entre as partículas de GTR e a matriz de PP. Como anteriormente descrito, o xileno foi utilizado para dissolver a fase elastomérica. Salienta-se que os parâmetros de solubilidade do PP e do EPDM são diferentes. Scholz *et al.* [20] referem que o xileno tem também um ligeiro efeito dissolvente, cerca de 5%, nas partículas de GTR, o que pode levar a uma redução no tamanho do GTR. Em ligas com pouca compatibilidade entre fases, esta redução de tamanho pode levar à existência dos vazios observados entre o GTR e o PP.

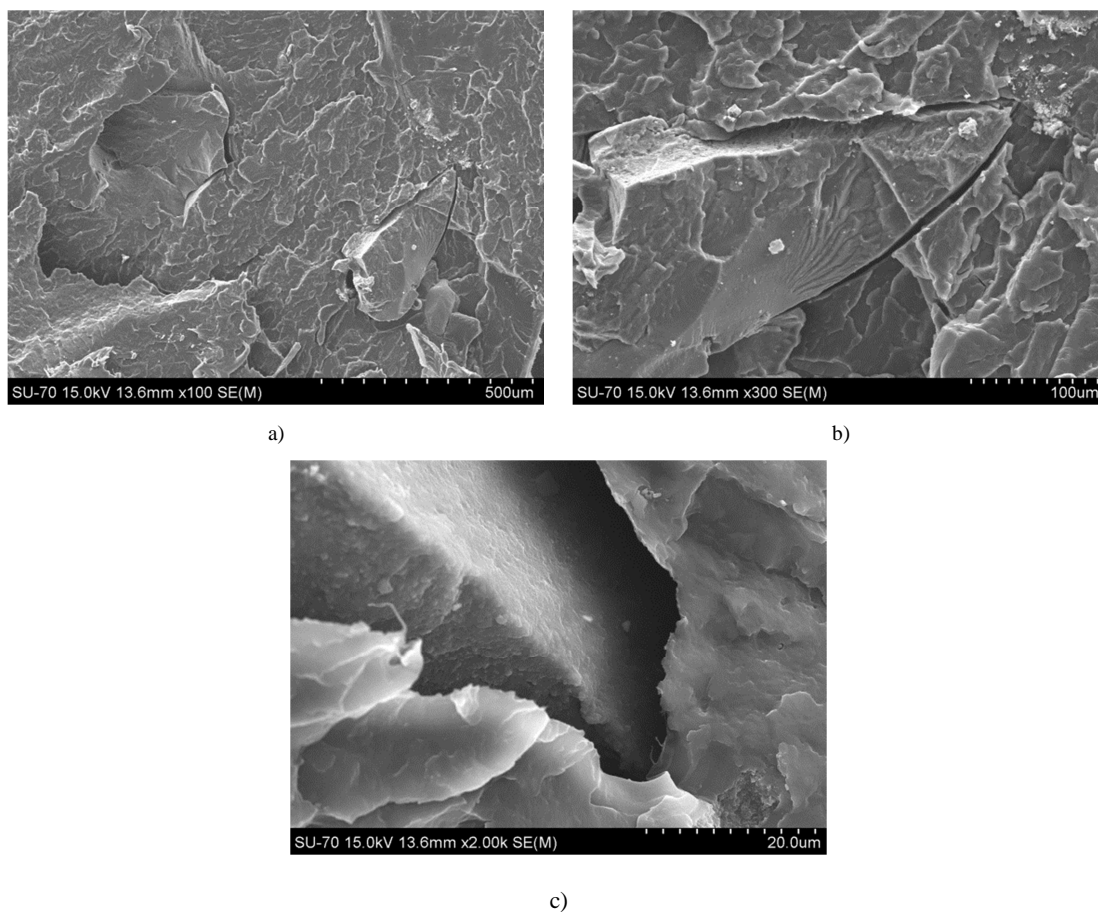


Figura 11 - Imagens SEM da liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>. Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).

As ligas PP/EPDM mostram uma dispersão uniforme de EPDM na matriz de PP, revelando que o processo de mistura dos materiais foi eficaz (Figura 12).

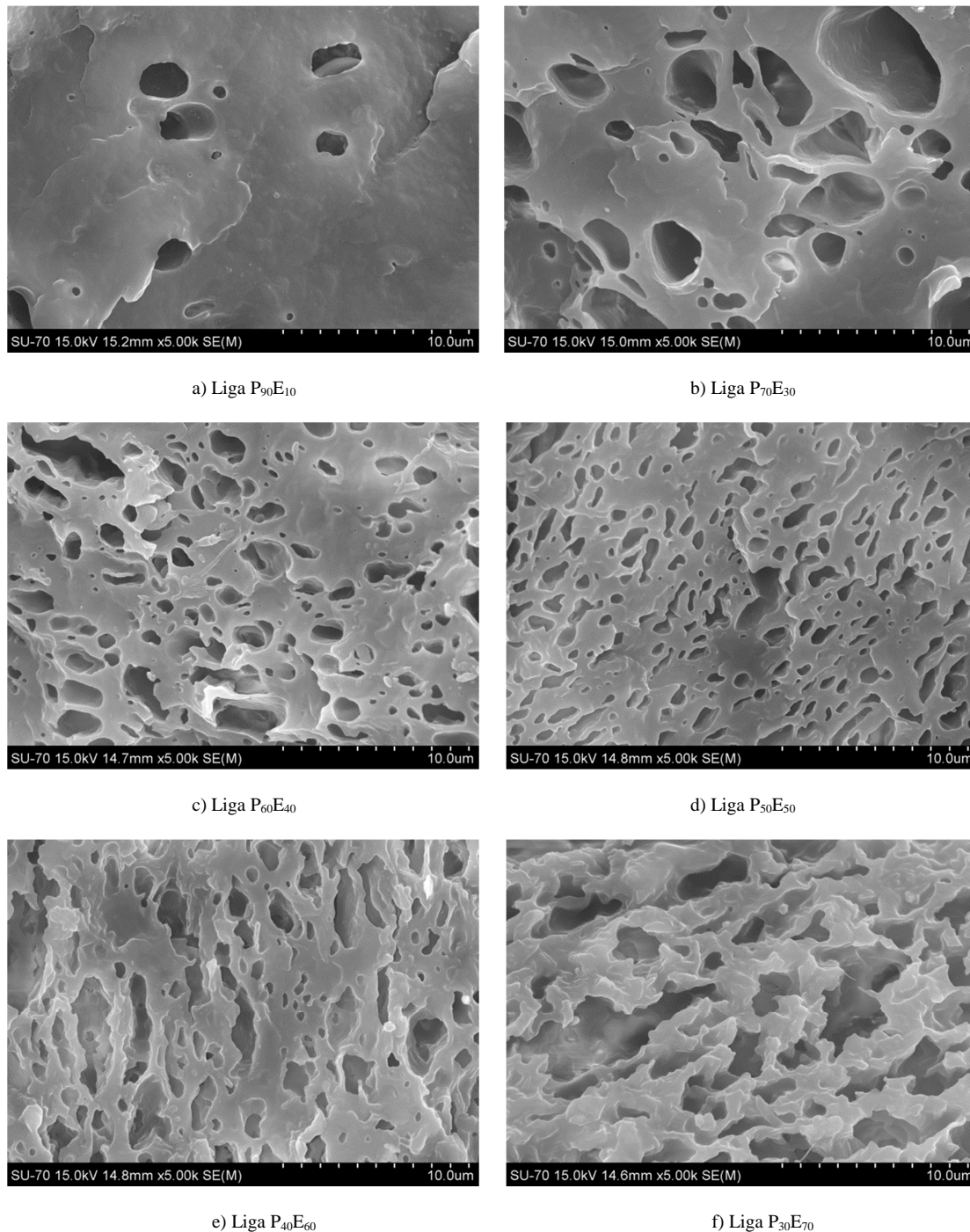


Figura 12 - Imagens SEM das ligas PP/EPDM. Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).

As ligas com uma percentagem mássica de até 50% de EPDM mostram uma fase elastomérica homogeneamente dispersa e não contínua numa fase contínua termoplástica. Acima de 50% de EPDM, P<sub>40</sub>E<sub>60</sub> e P<sub>30</sub>E<sub>70</sub>, ocorre a formação de uma morfologia co-contínua nas ligas binárias. Nas ligas com morfologia contínua-dispersa as dimensões dos domínios, aproximadamente esféricos, aumentam até aos 30% de EPDM devido à coalescência das partículas dispersas (Figura 12-b).

Badhane *et al.* [21] também observaram que para baixas percentagens de EPDM as partículas assumem a forma de pequenas gotas esféricas. Acima de 30% as ligas revelam uma transição para uma morfologia caracterizada por uma maior dispersão das partículas, com menor dimensão e uma forma mais alongada, como observado para a liga P<sub>50</sub>E<sub>50</sub> (Figura 12-d). Para percentagens mais elevadas de EPDM, e sob condições de tensões de corte específicas decorrentes do processo de moldação por injeção, ocorre a deformação e quebra das partículas de elastómero, com consequente formação de pequenos domínios. O rácio de viscosidade entre a fase dispersa (EPDM, 0,5 g/10 min) e a fase contínua (PP, 35 g/10 min) pode contribuir para este tipo de morfologia, normalmente obtida num TPV. Nestas ligas a vulcanização dinâmica leva ao aumento da viscosidade do EPDM e as tensões de corte à deformação e quebra dos seus domínios.

Estas alterações no tamanho, forma e número de domínios, tal como a alteração de uma morfologia contínua-dispersa para co-contínua, podem contribuir para alterações no modo de falha das ligas e, consequentemente, para o seu desempenho mecânico.

### **Morfologia - ligas ternárias**

Para uma liga com compatibilidade entre as suas fases a redução do tamanho das partículas de GTR será mais difícil de ocorrer com o ataque do xileno. Nessas ligas é expectável que se desenvolva uma interface com estrutura fibrilar [20]. As imagens SEM das ligas ternárias revelam essas estruturas fibrilares, sendo mais visíveis nas ligas com maior percentagem de EPDM (Figura 13-Figura 15).

A interface entre o GTR e o PP é constituída provavelmente por cadeias moleculares de EPDM entrelaçadas com PP. Durante a contração do GTR essa interface é tracionada da matriz, formando-se estruturas fibrilares.

Quase todas as ligas ternárias mostram uma morfologia continua-dispersa, com uma dispersão homogénea das partículas de GTR e dos domínios de EPDM. As ligas P<sub>30</sub>(E<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>70</sub> e P<sub>30</sub>(E<sub>0,5</sub>G<sub>0,5</sub>)<sub>70</sub> são as exceções, devido ao conteúdo superior de EPDM, revelando uma morfologia co-contínua com partículas de GTR embebidas (Figura 15- a,d).

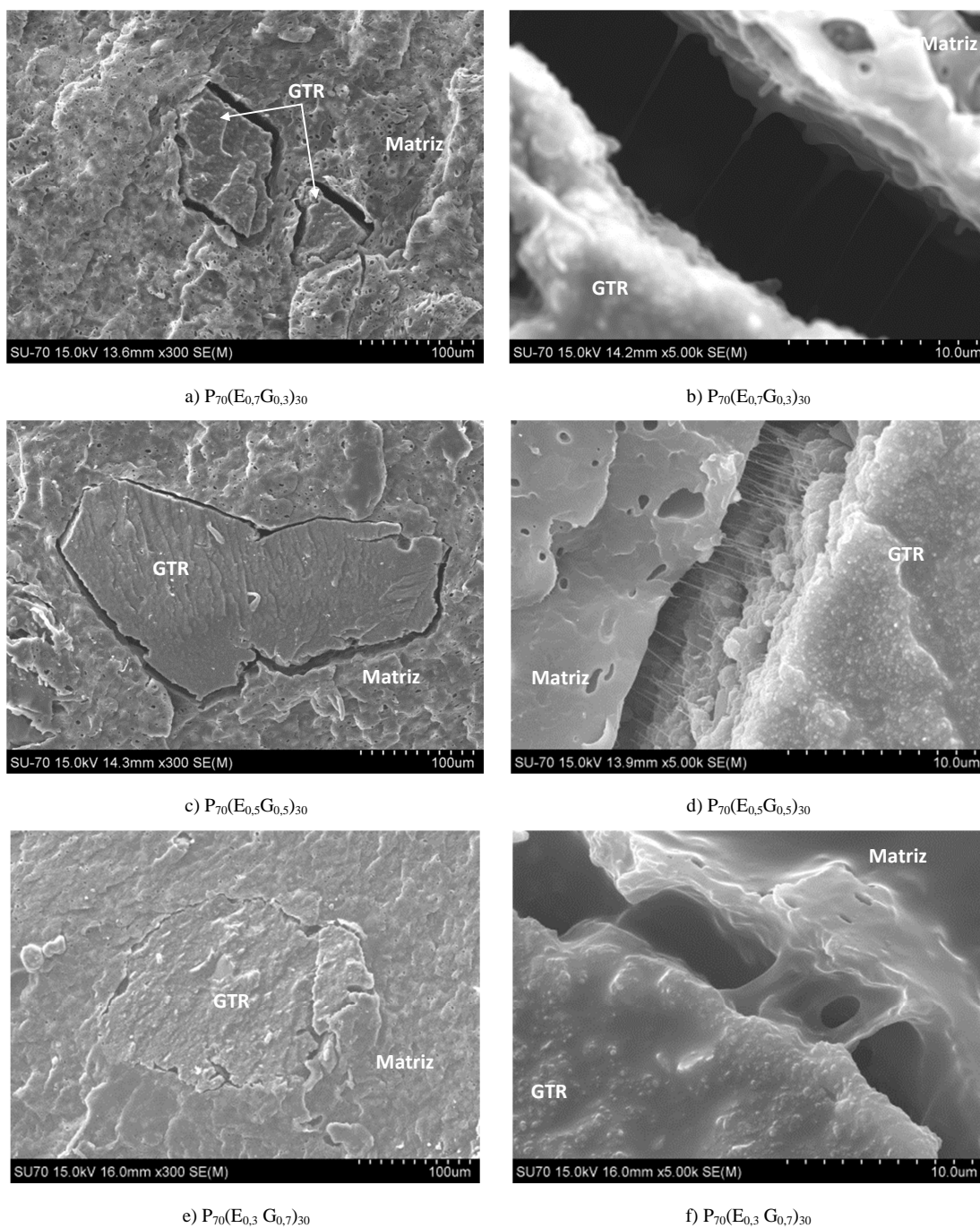


Figura 13 - Imagens SEM das ligas  $P_{70}(E_{y1}G_{y2})_{30}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).

A estratégia de encapsulamento do GTR pelo EPDM parece ser mais eficaz com partículas de menor dimensão e maior percentagem de EPDM (Figura 14-a e Figura 15-f). A existência de vazios entre as partículas de GTR de maior dimensão e o PP sugere que a camada de EPDM que envolve o GTR tem provavelmente uma espessura mais pequena, ou que não consegue encapsular na totalidade o GTR. Nestas condições, o EPDM não consegue promover uma adesão eficaz entre os dois materiais.

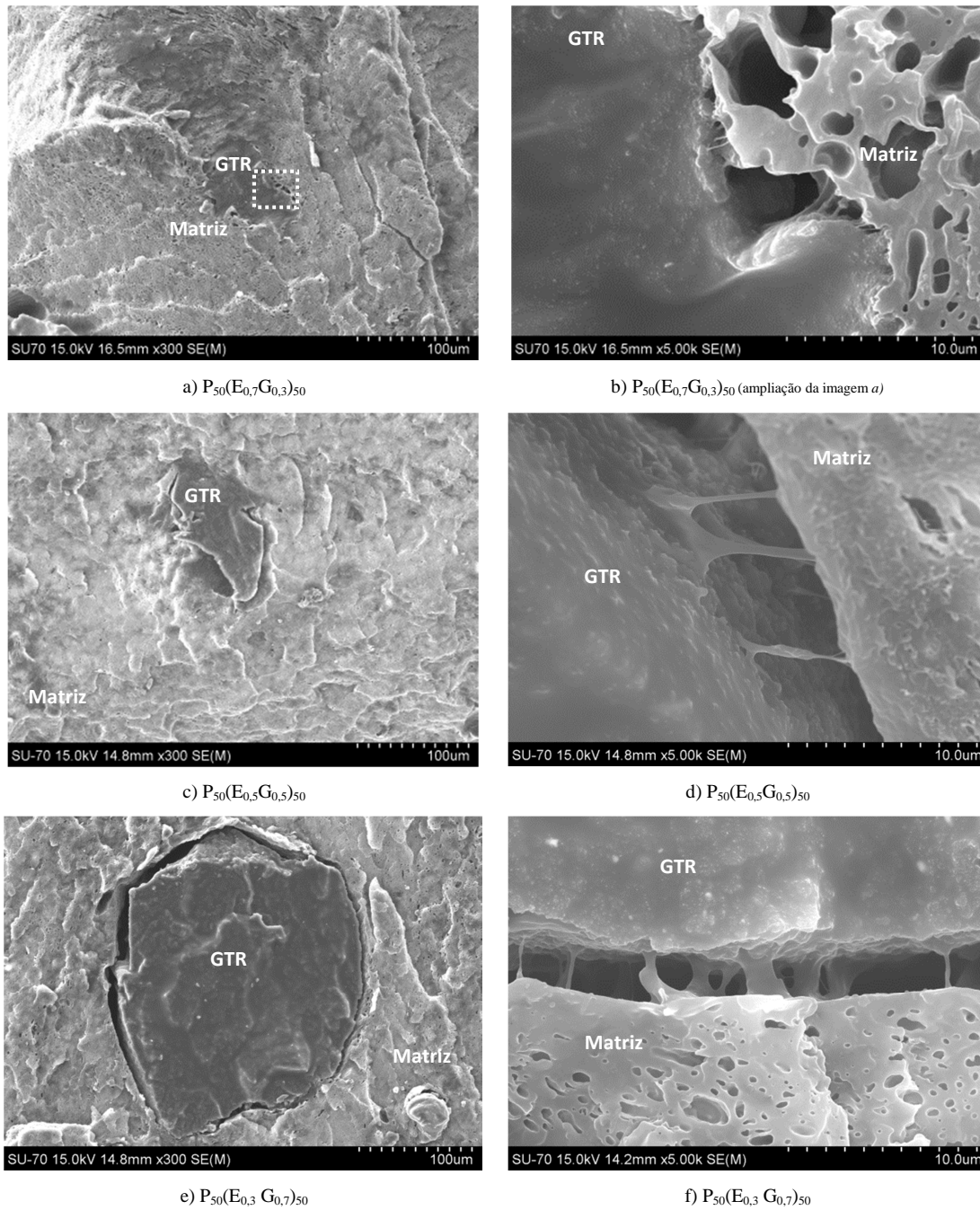


Figura 14 - Imagens SEM das ligas  $P_{50}(E_{y1}G_{y2})_{50}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).

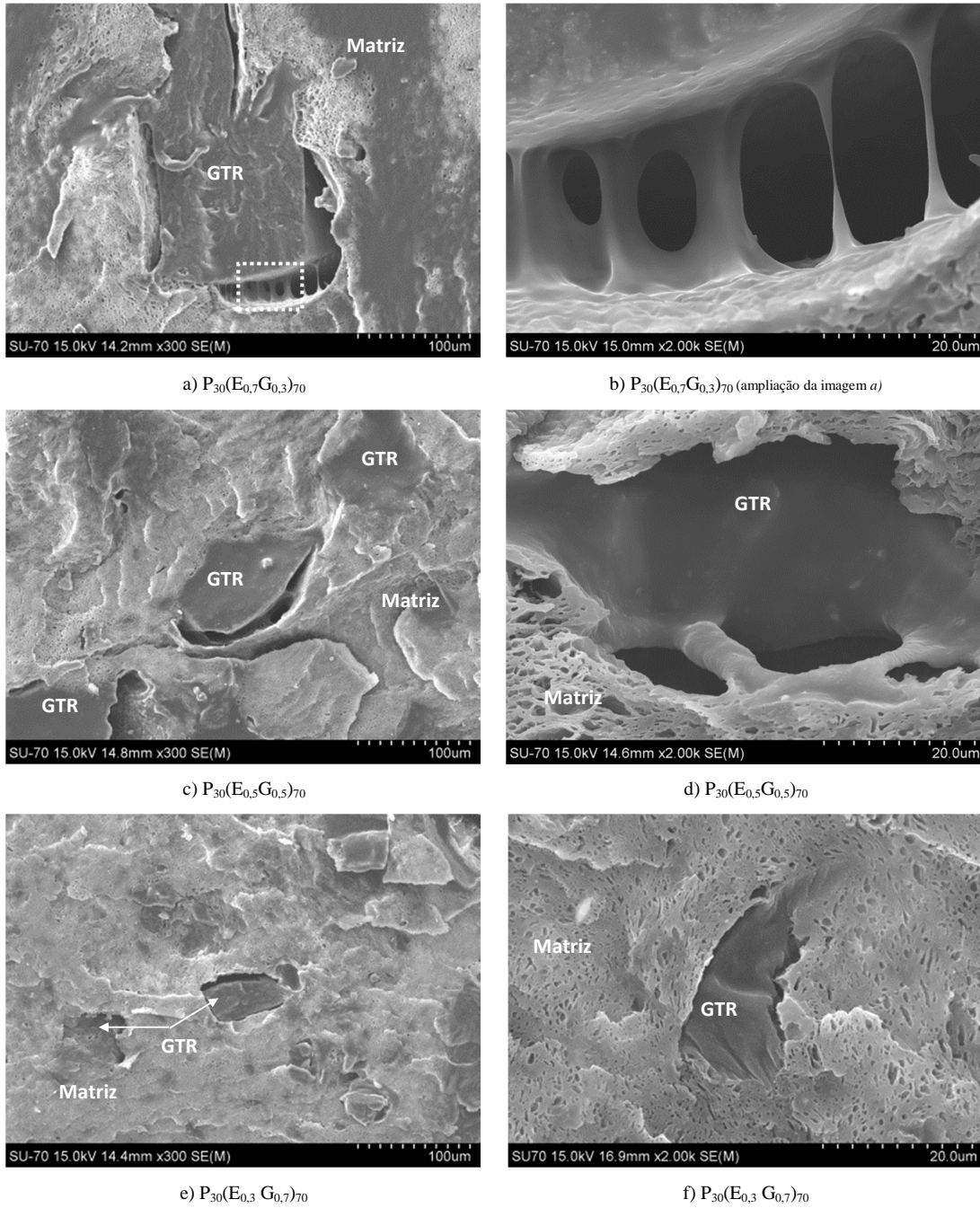


Figura 15 - Imagens SEM das ligas  $P_{30}(E_{y1}G_{y2})_{70}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).



### Propriedades mecânicas e térmicas

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas e térmicas encontram-se listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas e térmicas das ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPDM.

Liga	Tensão de cedência (MPa)	Extensão na rotura (%)	Dureza (shore D)	Módulo de Young (MPa)	Resistência ao impacto IZOD (kJ/m <sup>2</sup> )	Entalpia de fusão ΔHm (J/g)	Cristalinidade (corrigida) X <sub>c</sub> (%)
P <sub>100</sub>	36,5 ± 0,4	79,7 ± 7,9	66,5 ± 0,6	428,9 ± 20,4	4,1 ± 0,3	98,1 ± 3,2	47,0 ± 1,5
P <sub>90</sub> E <sub>10</sub>	28,7 ± 0,3	89,7 ± 9,9	62,9 ± 1,2	343,5 ± 10,5	5,0 ± 0,3	86,5 ± 1,9	46,0 ± 1,0
P <sub>70</sub> E <sub>30</sub>	20,2 ± 0,8	130,0 ± 12,7	54,8 ± 0,3	249,2 ± 8,8	5,6 ± 0,4	73,9 ± 1,4	47,9 ± 0,9
P <sub>60</sub> E <sub>40</sub>	15,8 ± 0,2	420,0 ± 53,6	47,4 ± 0,7	189,8 ± 4,1	17,9 ± 0,6	60,5 ± 1,4	48,2 ± 1,1
P <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	12,4 ± 0,1	464,6 ± 60,0	41,0 ± 0,8	123,4 ± 8,1	53,9 ± 1,9	52,3 ± 0,9	50,0 ± 0,9
P <sub>40</sub> E <sub>60</sub>	9,1 ± 0,1	487,7 ± 56,4	33,0 ± 0,5	68,9 ± 5,5	64,6 ± 2,0	43,2 ± 0,8	51,7 ± 0,9
P <sub>30</sub> E <sub>70</sub>	6,1 ± 0,1	554,9 ± 28,2	25,6 ± 0,4	32,6 ± 1,2	NR	30,4 ± 0,4	48,5 ± 0,7
P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	18,8 ± 0,1	12,5 ± 0,2	62,1 ± 0,7	224,1 ± 2,2	2,9 ± 0,1	86,7 ± 2,0	59,9 ± 1,4
P <sub>70</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	19,3 ± 0,3	26,1 ± 3,7	55,3 ± 0,9	231,1 ± 5,5	5,2 ± 0,5	87,6 ± 1,9	52,2 ± 1,3
P <sub>70</sub> (E <sub>0,5</sub> G <sub>0,5</sub> ) <sub>30</sub>	20,0 ± 0,2	19,2 ± 2,9	56,6 ± 1,1	241,8 ± 5,2	4,8 ± 0,4	76,4 ± 1,5	52,3 ± 1,1
P <sub>70</sub> (E <sub>0,3</sub> G <sub>0,7</sub> ) <sub>30</sub>	20,3 ± 0,1	20,3 ± 2,6	58,4 ± 0,6	246,5 ± 7,9	3,5 ± 0,2	75,9 ± 1,9	52,4 ± 1,3
P <sub>50</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	12,9 ± 0,0	52,7 ± 7,5	43,8 ± 1,0	136,8 ± 10,7	25,1 ± 2,8	55,0 ± 1,1	52,6 ± 1,0
P <sub>50</sub> (E <sub>0,5</sub> G <sub>0,5</sub> ) <sub>50</sub>	12,8 ± 0,0	37,6 ± 4,6	46,2 ± 0,8	130,6 ± 3,2	15,9 ± 1,1	55,4 ± 1,6	52,9 ± 1,5
P <sub>50</sub> (E <sub>0,3</sub> G <sub>0,7</sub> ) <sub>50</sub>	12,7 ± 0,1	26,9 ± 3,5	49,2 ± 0,8	145,9 ± 5,1	5,6 ± 0,2	55,4 ± 1,4	53,0 ± 1,3
P <sub>30</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	7,2 ± 0,1	229,4 ± 18,2	28,3 ± 0,4	38,9 ± 3,2	29,6 ± 1,5	33,2 ± 1,1	52,9 ± 1,8
P <sub>30</sub> (E <sub>0,5</sub> G <sub>0,5</sub> ) <sub>70</sub>	7,5 ± 0,1	160,8 ± 24,9	31,2 ± 0,6	43,4 ± 3,9	26,9 ± 1,6	35,5 ± 1,2	56,5 ± 1,8
P <sub>30</sub> (E <sub>0,3</sub> G <sub>0,7</sub> ) <sub>70</sub>	7,7 ± 0,1	96,1 ± 13,3	36,1 ± 0,7	52,8 ± 4,7	18,2 ± 0,1	36,2 ± 1,4	57,8 ± 2,2

NR – Não rompeu

### Propriedades mecânicas – Resistência à tração e dureza

#### i) Ligas binárias PP/EPDM - efeito do conteúdo de EPDM.

As ligas PP/EPDM revelam um aumento significativo da extensão na rotura, sendo este efeito mais pronunciado para percentagens de EPDM superiores a 30% (Figura 16).

A tensão de cedência, o módulo de Young e a dureza sofrem uma diminuição gradual com o aumento do conteúdo de EPDM (Tabela 6). Como os resultados da análise DSC revelam apenas



uma ligeira influência do EPDM na cristalinidade da matriz, pode-se concluir que as alterações nas propriedades mecânicas das ligas estão principalmente relacionadas com as propriedades mecânicas do EPDM, com o seu efeito no modo de falha do material e com a morfologia da liga [22-24].

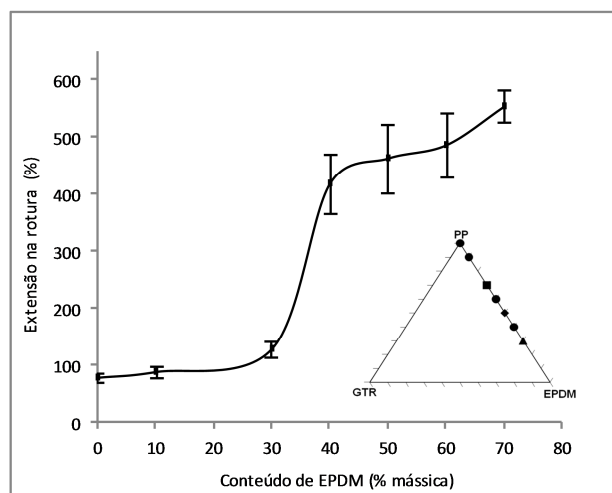


Figura 16 - Efeito do conteúdo de EPDM na extensão na rotura das ligas PP/EPDM estudadas

*ii) Ligas binárias 70/30 - efeito do GTR e EPDM.*

Tendo como referência o PP (P100), as ligas binárias com 70% de PP mostram um decréscimo de 45% na tensão de cedência para a liga P<sub>70</sub>E<sub>30</sub> e de 49% para a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>.

A capacidade de deformação do EPDM e a existência de alguma transferência de tensões entre os materiais induzem alterações significativas da extensão na rotura da liga. Por outro lado, o GTR vulcanizado comporta-se como uma carga semirrígida, com muito pouca compatibilidade com a matriz de PP. Na extensão na rotura a liga P<sub>70</sub>E<sub>30</sub> apresenta um aumento de 63%, enquanto a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub> sofre uma redução de 84%. Este resultado parece indicar alguma compatibilidade entre o PP e o EPDM, principalmente devido à existência de uma menor tensão interfacial entre os dois materiais [25, 26].

Devido à sua natureza elastómera, a presença de GTR e de EPDM provoca uma diminuição da dureza das ligas. A liga P<sub>70</sub>E<sub>30</sub> sofre uma redução de 18% na sua dureza, e a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub> uma redução de 7%, o que se pode explicar pela estrutura vulcanizada do GTR que lhe confere uma dureza superior.

iii) Ligas ternárias TPE<sup>GTR</sup> - efeito da substituição parcial do EPDM por GTR.

A substituição de EPDM por GTR tem um efeito mais pronunciado na extensão na rotura da liga (Figura 17).

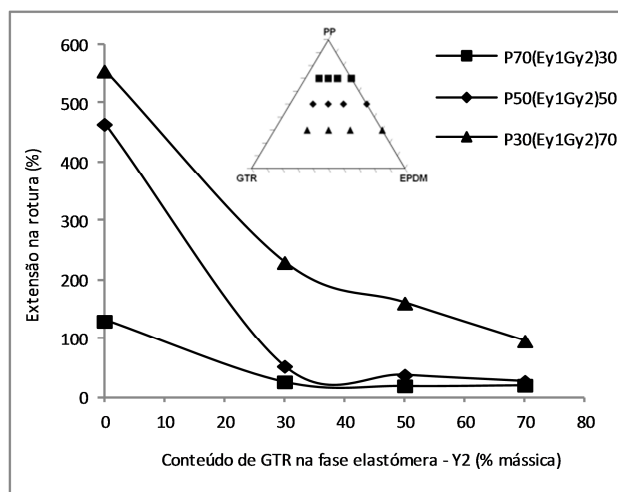


Figura 17 - Efeito da substituição de EPDM por GTR na extensão na rotura das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Pode-se verificar que a substituição de 30% de EPDM por GTR, na fase elastomérica, induz na liga com 70% de fase termoplástica ( $P_{70}(E_{0,7}G_{0,3})_{30}$ ) uma diminuição de 80% da extensão na rotura, na liga com 50% de fase termoplástica ( $P_{50}(E_{0,7}G_{0,3})_{50}$ ) uma diminuição de 89% e na liga com 30% de fase termoplástica ( $P_{30}(E_{0,7}G_{0,3})_{70}$ ) uma diminuição de 59% .

Estes resultados parecem indicar que o encapsulamento total de todas as partículas de GTR pelo EPDM não foi conseguido, e particularmente das partículas de maior dimensão, como constatado na análise morfológica realizada. Devido à existência de partículas GTR sem encapsulamento, ou apenas parcialmente encapsuladas pelo EPDM, a sua falta de adesão com o PP leva a um forte decréscimo da extensão na rotura.

Os resultados também indicam que o GTR tem um efeito pouco significativo na tensão de cedência, revelando que dentro do domínio elástico a matriz de PP tem um papel predominante nas propriedades da liga.

Verifica-se, também, nas ligas ternárias um aumento da sua dureza para percentagens superiores de GTR, resultado este consonante com o efeito do GTR detetado nas ligas binárias.

O aumento da cristalinidade do PP com o incremento do conteúdo de GTR (Tabela 6) pode ser atribuído a um seu efeito nucleador, não tendo, contudo, influência significativa nas propriedades mecânicas das ligas ternárias.

### Propriedades mecânicas - Resistência ao impacto

#### i) Ligas binárias - efeito do conteúdo de EPDM.

A resistência ao impacto aumenta de forma ligeira, de 4.13 para 5.61 kJ/m<sup>2</sup>, com a incorporação de 30% de EPDM. Entre os 30% e os 40% verifica-se um aumento mais significativo (Figura 18), sendo mais pronunciado acima dos 40%. Os domínios de EPDM podem induzir uma alteração no mecanismo predominante de falha nas ligas, alterando o mecanismo de falha de *crazing* para cedência por corte. Este mecanismo pode levar a uma dissipação mais efetiva das energias de impacto, explicando as diferenças na resistência ao impacto.

Um aumento no número e densidade das bandas de corte pode ocorrer para conteúdos mais elevados de EPDM, conseguindo-se um maior controlo da propagação de *crazes* dentro da matriz polimérica e, conseqüentemente um aumento na resistência ao impacto [27]. As ligas com uma morfologia co-contínua, verificada acima dos 50% de EPDM, apresentam um maior regime elástico, possuindo, por isso, uma maior resistência ao impacto.

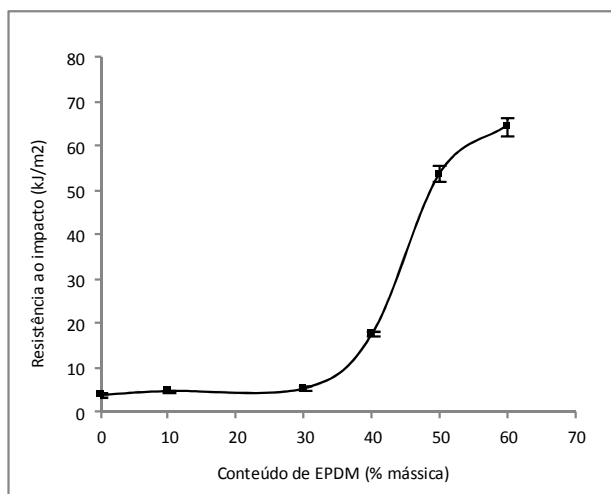


Figura 18 - Efeito do conteúdo de EPDM na resistência ao impacto das ligas PP/EPDM.

#### ii) Ligas binárias 70/30 - efeito do GTR e EPDM.

A liga P<sub>70</sub>E<sub>30</sub> apresenta uma resistência ao impacto 36% superior à do PP, enquanto a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub> apresenta um resultado 29% inferior. Estes resultados mostram uma maior rigidez do GTR e a sua falta de adesão ao PP, indicando que a presença de GTR altera de forma significativa o modo de falha da matriz polimérica. Sob a aplicação de uma tensão a formação de vazios e a rápida propagação de fendas levam o material a um modo de falha predominantemente frágil [28],

responsável pela diminuição da resistência ao impacto. A melhoria da resistência ao impacto da liga P<sub>70</sub>E<sub>30</sub> pode ser explicada pela maior compatibilidade do EPDM com o PP, pelo tipo de morfologia da liga, com pequenos domínios dispersos numa matriz termoplástica contínua, e devido à natureza elastomérica do EPDM.

iii) Ligas ternárias TPE<sup>GTR</sup> - efeito da substituição parcial do EPDM por GTR.

O efeito da substituição de EPDM por GTR na resistência ao impacto é mais pronunciado nas ligas ternárias com conteúdo da fase elastomérica acima dos 30% (P<sub>50</sub>(E<sub>y1</sub>G<sub>y2</sub>)<sub>50</sub> e P<sub>30</sub>(E<sub>y1</sub>G<sub>y2</sub>)<sub>70</sub>) (Figura 19).

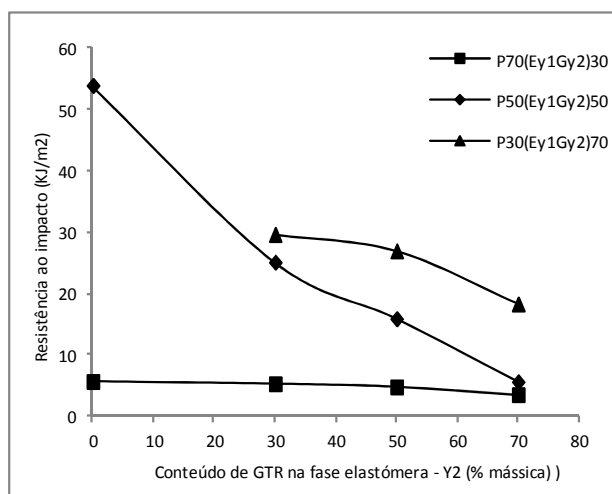


Figura 19 - Efeito da substituição de EPDM por GTR na resistência ao impacto das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

A substituição de 30% de EPDM por GTR leva a uma diminuição de 7% da resistência ao impacto da liga P<sub>70</sub>(E<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>30</sub> e a uma diminuição de 54% da liga P<sub>50</sub>(E<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>50</sub>. Nos ensaios de impacto não foi possível romper os provetes da liga P<sub>30</sub>E<sub>70</sub>, devido ao seu elevado teor de EPDM, pelo que não é apresentado valor de referência para comparação com a liga P<sub>30</sub>(E<sub>y1</sub>G<sub>y2</sub>)<sub>70</sub>.

A redução da resistência ao impacto com o aumento do conteúdo de GTR pode ser explicada pela natureza vulcanizada das suas partículas. A redução do conteúdo de EPDM também explica este resultado. Por um lado, leva a um menor encapsulamento das partículas de GTR; por outro lado, a sua diminuição leva a uma perda da tenacidade da matriz de PP.

### 3.2.4 Conclusões do estudo

O desenvolvimento de uma liga TPE<sup>GTR</sup>, sem recurso a processos termoquímicos, pode potenciar, de forma significativa, a reciclagem da borracha dos ELT.

Nas ligas TPE, o GTR comporta-se como uma carga semirrígida, com pouca ou nenhuma adesão ao PP, levando a um baixo desempenho mecânico das ligas.

A utilização do EPDM nas ligas estudadas permite um significativo aumento da sua tenacidade, tornando-o uma escolha viável para formular ligas TPE<sup>GTR</sup>.

O processo dominante de absorção de energia depende da composição das ligas e da sua morfologia. Isto é verificado pela análise morfológica realizada e pelas propriedades mecânicas obtidas.

A utilização do EPDM é uma escolha viável para compatibilizar tecnologicamente o GTR com a fase termoplástica em ligas TPE<sup>GTR</sup>. O estudo realizado revela que o encapsulamento do GTR depende da relação entre a sua dimensão e o rácio de mistura EPDM/GTR. O encapsulamento total pode ser conseguido com partículas GTR de menor dimensão e/ou para conteúdos mais elevados de EPDM.

### 3.3 Ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPR: morfologia e propriedades mecânicas

#### 3.3.1 Introdução

O estudo apresentado tem por objetivo analisar o efeito no comportamento mecânico de ligas TPE<sup>GTR</sup> de um elastómero com características diferentes do EPDM, utilizado no estudo descrito no ponto 3.2. Para promover o desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup> foi escolhida uma nova família de elastómero, etileno-propileno (EPR), com um MFI elevado e boa compatibilidade com o PP. Os copolímeros EPR podem aumentar significativamente a tenacidade das ligas TPE<sup>GTR</sup> [29-32], particularmente os que tiverem um conteúdo de propileno elevado, aumentando também a processabilidade das ligas. A morfologia e as propriedades mecânicas de ligas binárias e ternárias à base de GTR, com diferentes composições, são estudadas. Nas ligas ternárias a fase elastomérica é constituída por EPR e GTR.

#### 3.3.2 Materiais e métodos experimentais

##### **Materiais**

O componente termoplástico e o componente reciclado são os mesmos utilizados no estudo apresentado no ponto 3.2 deste capítulo.

*Componente reciclado:* borracha de pneu reciclada (GTR) proveniente da empresa Biosafe S.A., Portugal, com a designação comercial FB 00-08, obtida por trituração por processo mecânico à temperatura ambiente, classe 635 a 20 Mesh, com densidade 0,6 a 0,7 g/cm<sup>3</sup>.

*Componente termoplástico:* PP homopolímero, com a referência comercial PPH10060, fornecido pela Total Petrochemicals, sendo especialmente adequado para injeção de peças finas ou/e complexas, com um índice de fluidez (MFI) de 35 g/10 min (230 °C; 2,16 kg) e densidade de 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

*Componente elastomérico:* Elastómero EPR, Vistamaxx 6202, fornecida pela Exxon Mobile, adequada para moldação por injeção e boa função compatibilizante, com 15 % de etileno (% mássica), um MFI de 26 g/10 min (230 °C; 2,16 kg) e densidade de 0,86 g/cm<sup>3</sup>.

##### **Composição das ligas**

A composição das ligas estudadas encontra-se identificada na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição das ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPR.

Ligas		Designação	PP (% mássica)	EPR (% mássica)	GTR (% mássica)
PP (P); EPR (V); GTR (G)					
Constrangimentos: x1 +x2 = 100 e y1 +y2 = 1	Material de referência	P100	100	0	0
Ligas binárias	Px1Vx2y1 com: y2=0	P70V30	70	30	0
Px1(Vy1Gy2)x2		P50V50	50	50	0
		P30V70	30	70	0
x1 = (70;50;30) y1 = (0; 1)	Px1Gx2y2 com: x1=70 e y1=0	P70G30	70	0	30
Ligas ternárias	P70(Vy1Gy2)30	P70(V0,7G0,3)30	70	21	9
	P50(Vy1Gy2)50	P50(V0,7G0,3)50	50	35	15
	P30(Vy1Gy2)70	P30(V0,7G0,3)70	30	49	21

O primeiro conjunto de ligas foi definido para estudar o efeito da EPR na morfologia e propriedades mecânicas de ligas binárias à base de PP, variando a percentagem das duas fases constituintes. Foi definido um segundo conjunto de ligas para avaliar o efeito da substituição de EPR por GTR em ligas ternárias, variando a percentagem das fases termoplástica e elastomérica, e mantendo a mesma composição dentro da fase elastomérica.

### Métodos experimentais

Os métodos experimentais utilizados neste estudo foram os mesmos identificados no ponto 3.2 deste capítulo.

### 3.3.3 Resultados

#### Análise TGA

A análise TGA realizada não detetou qual indício de degradação térmica, como se pode verificar no ensaio realizado para uma das ligas (Figura 20). Outros autores utilizaram condições de processamento similares sem reportar qualquer degradação térmica do material [14, 33, 34].

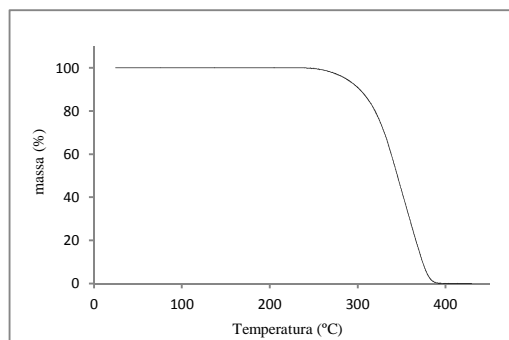


Figura 20 - Curva TGA de uma liga binária de PP com EPR (70/30).

### Morfologia - ligas binárias

A morfologia da liga  $P_{70}G_{30}$  (Figura 21) revela a falta de adesão entre o GTR e o PP, como também verificado no ponto 3.2.3 deste capítulo, com implicações significativas nas suas propriedades mecânicas.

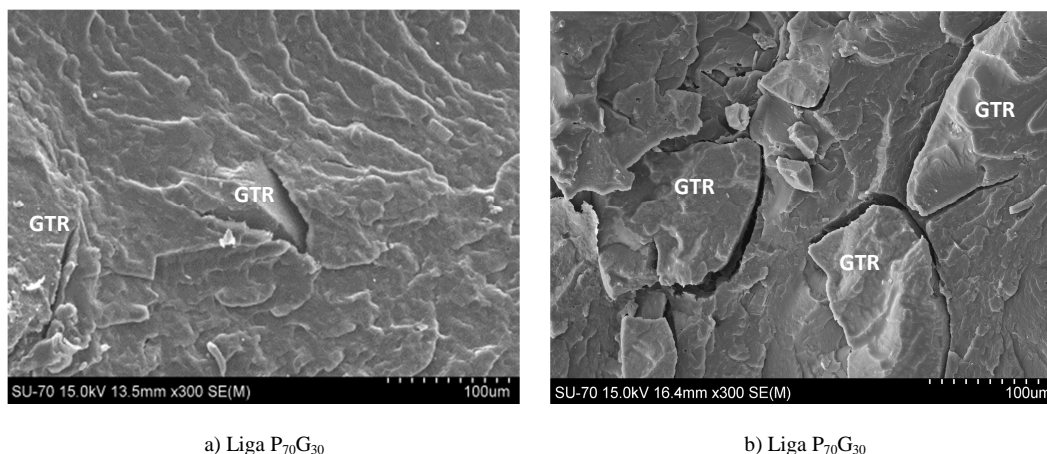


Figura 21 - Imagens SEM das ligas  $P_{70}G_{30}$ . Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).

A morfologia das ligas binárias  $P_{70}V_{30}$  e  $P_{50}V_{50}$  (Figura 22) revela uma dispersão homogênea dos domínios de EPR, com dimensões inferiores a  $0,1\ \mu\text{m}$ . Estes resultados estão em concordância com os resultados reportados por Orazio *et al.* [35] relativos ao efeito da percentagem de propileno de um copolímero de EPR no modo de dispersão da fase elastomérica. Uma percentagem elevada de propileno pode contribuir para uma redução significativa da tensão interfacial entre os materiais e à existência de domínios muito pequenos de EPR, dispersos na matriz termoplástica. O desenvolvimento desta morfologia pode também ser explicado pelo rácio de viscosidade entre os materiais, definido como a relação entre a viscosidade da fase de menor percentagem e a viscosidade da fase principal. Normalmente os domínios atingem uma dimensão mínima quando a viscosidade da fase menor é similar ou mais baixa que a viscosidade da fase principal [29, 30, 36-38], o que se verifica nas ligas analisadas.

A morfologia homogênea da liga binária  $P_{30}V_{70}$  (Figura 22) indica a existência de uma única fase, o que pode ser explicado pelo conteúdo elevado de propileno do EPR utilizado e pela compatibilidade entre materiais. Este tipo de morfologia foi já reportado noutros estudos, que referem uma boa compatibilidade entre o PP e o EPR com percentagens de propileno superiores a 83% [31, 32]. Esta compatibilidade pode ser também explicada pela capacidade dos segmentos de propileno isotático se inserirem na estrutura cristalina do PP, e especialmente os elastómeros EPR com elevado conteúdo de propileno.



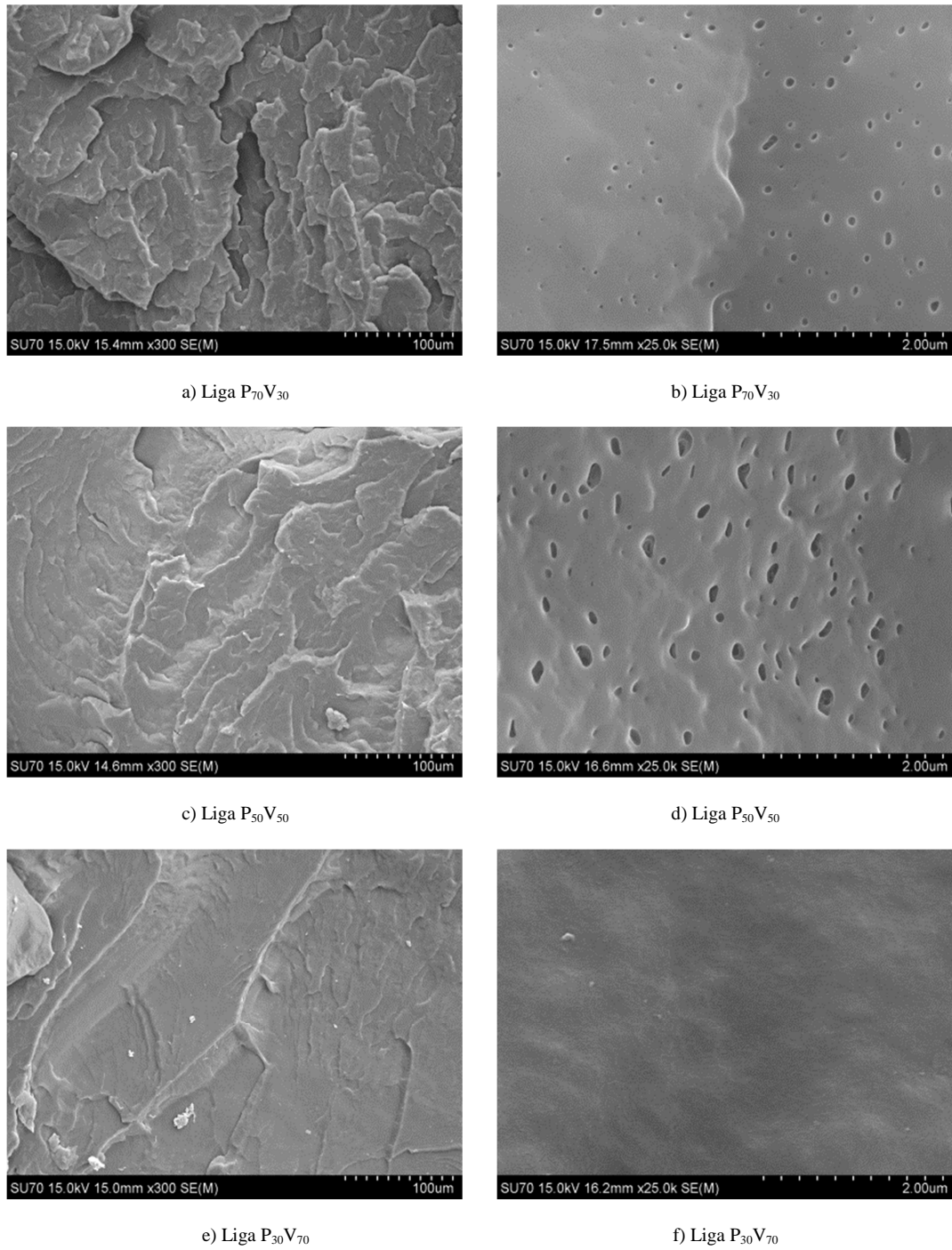


Figura 22 - Imagens SEM das ligas binárias. Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).

### Morfologia - ligas ternárias

A morfologia das ligas ternárias revela alguma heterogeneidade na interface das partículas de GTR (Figura 23). É possível observar partículas de GTR completamente ou parcialmente ligadas à matriz, assim como a existência de estruturas fibrilares entre o GTR e a matriz (Figura 23-b,d). Estes resultados são uma indicação de compatibilidade entre fases e podem resultar do encapsulamento do GTR pelo EPR, tal como da formação de uma nova interface, induzida pelo entrelaçamento molecular entre o EPR e o PP.

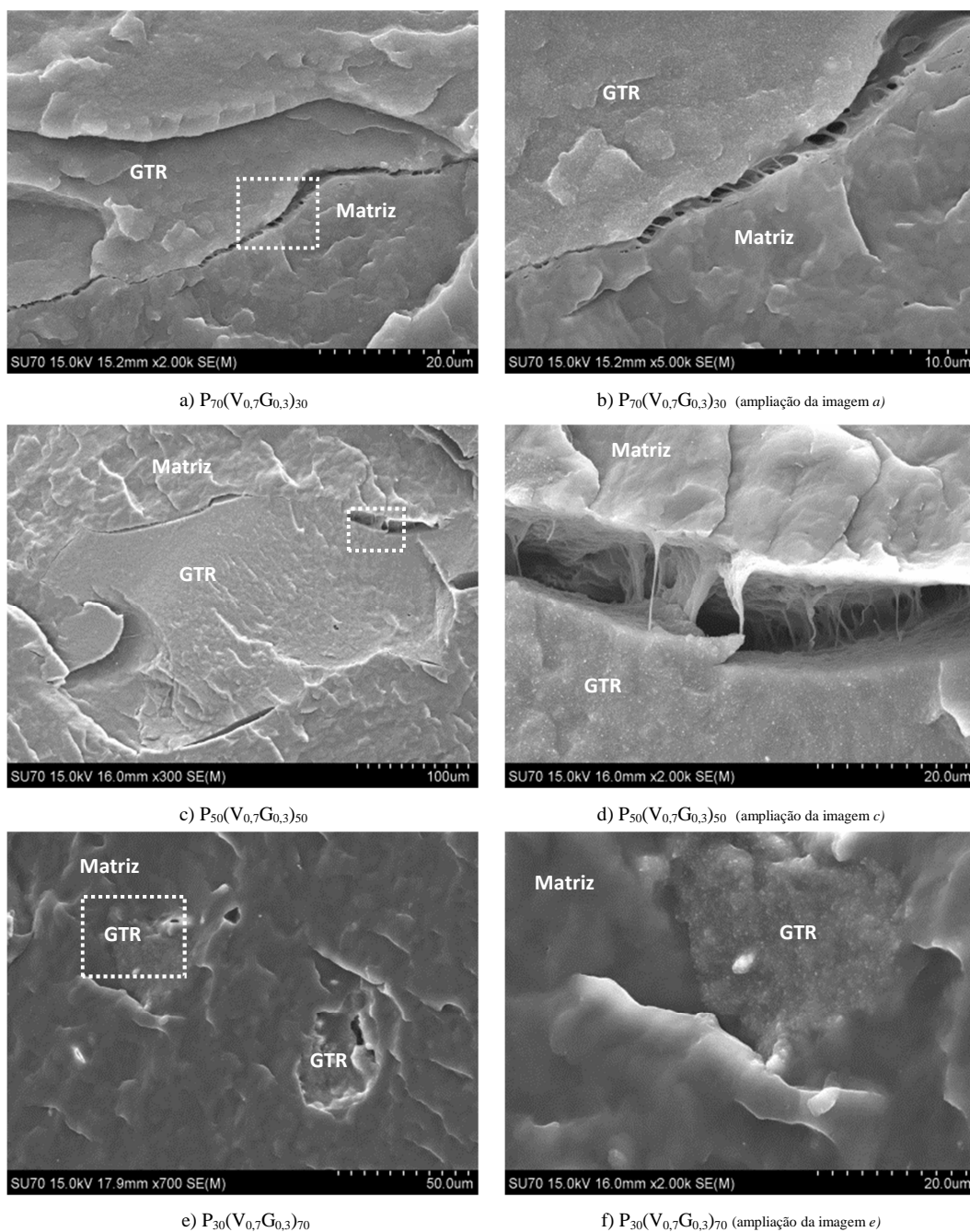


Figura 23 - Imagens SEM das ligas ternárias. Superfície de fratura atacada com xileno (15 min, 50 °C).

A espessura da nova interface pode também contribuir para a heterogeneidade observada. Uma baixa adesão em regiões com espessura reduzida pode levar à existência de vazios e a estruturas fibrilares ao longo da interface. A existência das estruturas fibrilares pode ser explicada pelo efeito dissolvente do xileno no GTR, utilizado para revelar os domínios de EPR [20]. Uma redução da dimensão das partículas de GTR, provocada pelo ataque químico, leva a que o material envolvente seja tracionado durante o processo, originado dessa forma, as estruturas fibrilares.

Este efeito parece ser dependente da dimensão das partículas de GTR e do conteúdo de EPR existente na liga TPE<sup>GTR</sup>. Tal pode ser observado na liga P<sub>30</sub>(V<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>70</sub> (Figura 23-f). As partículas mais pequenas encontram-se embebidas na matriz, sugerindo o seu completo encapsulamento pelo EPR. Este efeito foi também observado no estudo apresentado no ponto 3.2.

### Propriedades mecânicas e térmicas

As propriedades mecânicas, entalpia de fusão e cristalinidade das ligas analisadas encontram-se listadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas e térmicas das ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPR.

Ligas	Tensão de cedência (MPa)	Extensão na rotura (%)	Dureza (shore D)	Módulo de Young (MPa)	Resistência ao impacto IZOD (kJ/m <sup>2</sup> )	Entalpia de fusão $\Delta H_m$ (J/g)	Cristalinidade (corrigida) $X_c$ (%)
P <sub>100</sub>	36,5 ± 0,4	79,7 ± 7,9	66,5 ± 0,6	428,9 ± 20,4	4,1 ± 0,3	98,1 ± 2,9	47,0 ± 1,8
P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	18,8 ± 0,1	12,5 ± 0,2	62,1 ± 0,7	224,1 ± 2,2	2,9 ± 0,1	87,6 ± 2,5	59,9 ± 1,6
P <sub>70</sub> V <sub>30</sub>	21,0 ± 0,4	257,6 ± 14,6	57,1 ± 0,2	170,1 ± 4,0	17,0 ± 1,1	66,3 ± 2,1	45,3 ± 1,4
P <sub>50</sub> V <sub>50</sub>	13,2 ± 0,5	NR	44,7 ± 0,4	100,1 ± 0,2	64,7 ± 11,1	48,9 ± 1,8	46,8 ± 1,0
P <sub>30</sub> V <sub>70</sub>	8,6 ± 0,6	NR	30,6 ± 4,3	43,7 ± 2,8	NR	32,3 ± 1,9	48,0 ± 0,9
P <sub>70</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	21,5 ± 0,1	55,3 ± 7,6	57,5 ± 0,7	182,3 ± 4,5	7,6 ± 0,8	69,5 ± 2,3	47,6 ± 1,1
P <sub>50</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	13,9 ± 0,2	129,3 ± 12,7	47,3 ± 0,9	91,8 ± 2,4	30,1 ± 1,7	56,0 ± 2,1	53,6 ± 1,3
P <sub>30</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	8,7 ± 0,2	827,4 ± 50,0	33,2 ± 1,4	43,9 ± 1,8	50,5 ± 7,1	35,1 ± 1,3	55,9 ± 1,4

NR – Não rompeu

As entalpias de fusão foram determinadas com base na área dos picos de fusão representados na Figura 24. O pico de fusão posicionado à volta dos 165 °C corresponde à temperatura de fusão do PP.

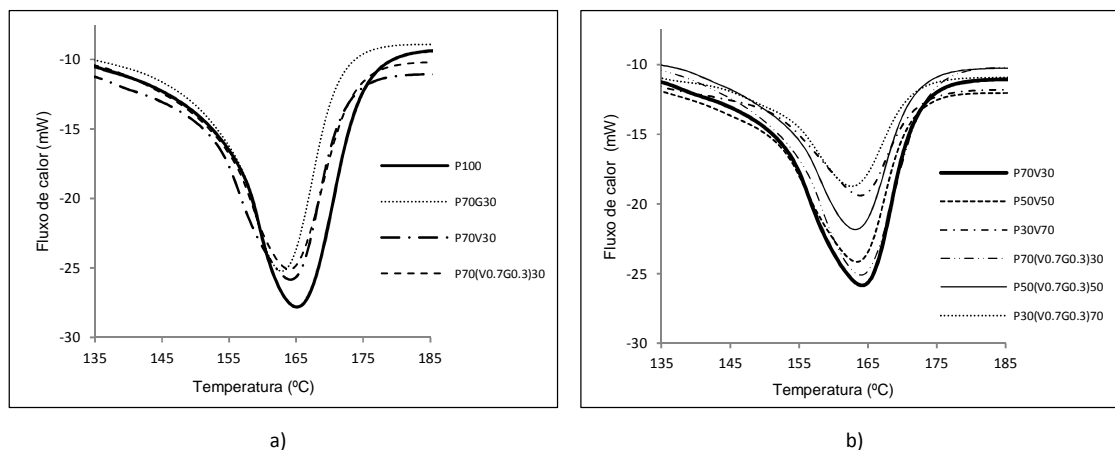


Figura 24 - Curvas DSC das ligas ternárias e binárias.

*i) Ligas binárias - efeito do GTR e EPR*

Com a incorporação de EPR numa liga com PP ocorre um aumento significativo da extensão na rotura e na resistência ao impacto. Este comportamento pode ser explicado pela morfologia das ligas e pela natureza elastomérica do EPR. Nas ligas  $P_{70}V_{30}$  e  $P_{50}V_{50}$  a existência de pequenos domínios de EPR, inferiores a  $0,1\ \mu\text{m}$ , altamente dispersos numa fase termoplástica contínua e com pequenas distâncias entre os domínios, pode levar a que o modo de falha ocorra predominantemente através do mecanismo de cedência por corte, em vez de *crazing*, aumentando de forma mais significativa a tenacidade da matriz [27, 39, 40]. Este mecanismo pode ser verificado num provete da liga  $P_{70}V_{30}$ , pela existência de uma superfície de fratura homogênea, depois do ensaio de tração (Figura 25).

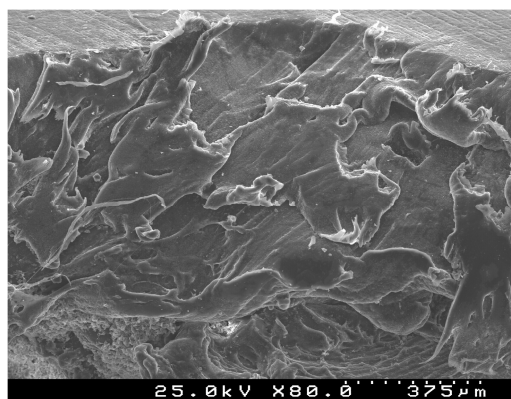


Figura 25 - Imagens SEM da liga  $P_{70}V_{30}$ , depois do ensaio de tração.

Com o aumento do conteúdo de EPR, a transição de uma morfologia heterogênea para uma morfologia homogênea, observada na liga P<sub>30</sub>V<sub>70</sub>, leva a uma predominância do comportamento elastomérico e, conseqüentemente, a uma melhoria da resistência ao impacto.

A cristalinidade da liga pode também contribuir para os resultados obtidos. O EPR pode atuar como agente nucleador, alterando a estrutura cristalina e, conseqüentemente, os mecanismos de falha do material [41]. No presente estudo este efeito não foi observado: o EPR não altera significativamente a cristalinidade do PP, enquanto o GTR tem um efeito nucleante (Tabela 8).

O efeito do EPR e do GTR nas ligas à base de PP pode ser melhor percebido analisando as ligas com 70 % de PP (P<sub>70</sub>V<sub>30</sub> e P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>). Tendo como referência o PP, observa-se um aumento de 223% da extensão na rotura para a liga P<sub>70</sub>V<sub>30</sub> e uma diminuição de 84% para a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>. A resistência ao impacto aumenta 312% para a liga P<sub>70</sub>V<sub>30</sub>, diminuindo 29% para a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>.

A redução da tensão de cedência e do módulo de Young podem ser justificados pela redução da cristalinidade com a diminuição da percentagem de PP.

A natureza mais macia do EPR leva a que as ligas desenvolvidas apresentem durezas mais baixas.

*ii) Ligas ternárias TPE<sup>GTR</sup> - efeito da substituição parcial de EPR por GTR*

As ligas ternárias apresentam propriedades mecânicas no regime elástico semelhantes às aquelas obtidas para as ligas binárias. O efeito da incorporação de GTR na liga PP/EPR é mais pronunciado no regime plástico. A incorporação de 30% de GTR na fase elastomérica (liga P<sub>70</sub>(V<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>30</sub>) leva a uma diminuição de 79% da extensão na rotura. Não foi possível obter resultados de referência para as outras ligas ternárias, pelo facto dos provetes das ligas P<sub>50</sub>V<sub>50</sub> e P<sub>30</sub>V<sub>70</sub> não terem rompido nos ensaios mecânicos, com os parâmetros experimentais estabelecidos.

A dureza aumenta com a incorporação de GTR, o que, dada a sua estrutura vulcanizada, é um resultado expectável.

Com a incorporação de GTR observa-se, também, um aumento da cristalinidade, mas sem efeitos significativos na tensão de cedência e módulo de Young.

Os resultados obtidos para as ligas TPE<sup>GTR</sup> (Figura 26) mostram que a incorporação de 30% de GTR provoca uma diminuição da resistência ao impacto de 56% para a liga P<sub>70</sub>(V<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>30</sub> e de 54% para a liga P<sub>50</sub>(V<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>50</sub>. Não foi possível obter dados comparativos para a liga P<sub>30</sub>(V<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>70</sub>, pelo facto de não se ter conseguido romper a liga P<sub>30</sub>V<sub>70</sub> nos ensaios de impacto efetuados.

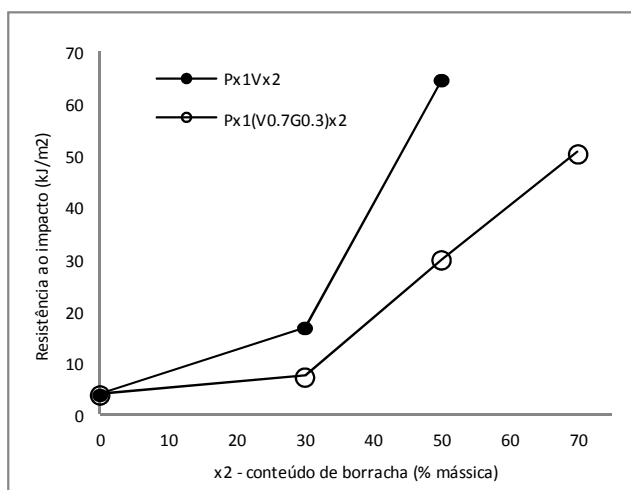


Figura 26 - Resistência ao impacto das ligas binárias e ternárias à base de EPR.

### iii) Ligas ternárias TPE<sup>GTR</sup> - efeito da substituição parcial de GTR por EPR

Se os resultados forem analisados na perspectiva da substituição de GTR por EPR, verifica-se que a substituição de 70% de GTR por EPR (liga P<sub>70</sub>(V<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>30</sub>) resulta num aumento de 162% da resistência ao impacto. Estes resultados devem-se principalmente ao aumento da tenacidade do PP induzido pela presença de EPR, mas também pelo encapsulamento das partículas de GTR pelo EPR. A presença de domínios de EPR dispersos na matriz pode promover a formação de bandas de corte que constroem o crescimento de *crazes* que se formam na interface do GTR. O encapsulamento do GTR induz a diminuição da concentração de tensões na interface GTR/PP, promovendo, também por esta via, o aumento da resistência ao impacto [17].

### 3.3.4 Conclusões do estudo

A utilização de um elastómero EPR com conteúdo elevado de propileno promove alterações morfológicas que levam a uma melhoria significativa da tenacidade das ligas TPE<sup>GTR</sup>, sendo uma escolha exequível para compatibilizar tecnologicamente o GTR com a fase termoplástica.

A dimensão das partículas de GTR, a relação de mistura entre a fase termoplástica e a fase elastomérica, assim como a relação de mistura entre o EPR e o GTR, influenciam o nível de encapsulamento do GTR e devem ser tidas em consideração no desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup>.

A utilização de materiais de elevada processabilidade em ligas TPE<sup>GTR</sup> potencia a reciclagem do GTR em novas áreas de aplicação, podendo ser uma estratégia adequada para realizar a valorização deste tipo de resíduos através de tecnologias de moldação por injeção.

### 3.4 Conclusões

A avaliação da utilização de elastômeros com propriedades distintas, EPDM e EPR, no desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup>, faz parte da estratégia para obter uma liga com propriedades similares às de um TPE comercial. O efeito destes materiais nas propriedades mecânicas das ligas analisadas é particularmente notório na extensão na rotura (Figura 27) e na resistência ao impacto (Figura 28). Para relações de mistura entre a fase termoplástica e elastomérica de 50/50 e de 30/70, o EPR revela ser o material que permite obter ligas TPE<sup>GTR</sup> com melhor tenacidade, conseguindo-se obter resultados superiores a 100% da extensão na rotura. Para as ligas à base de EPDM esse valor é conseguido apenas para uma relação de mistura de 30/70.

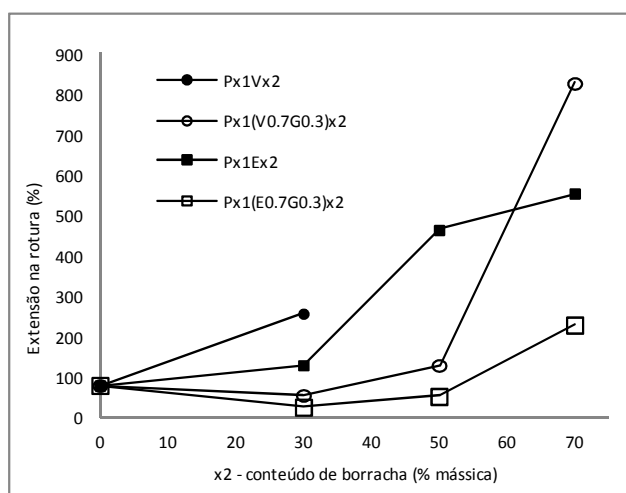


Figura 27 - Efeito do conteúdo de EPDM e EPR na extensão na rotura das ligas binárias e ternárias.

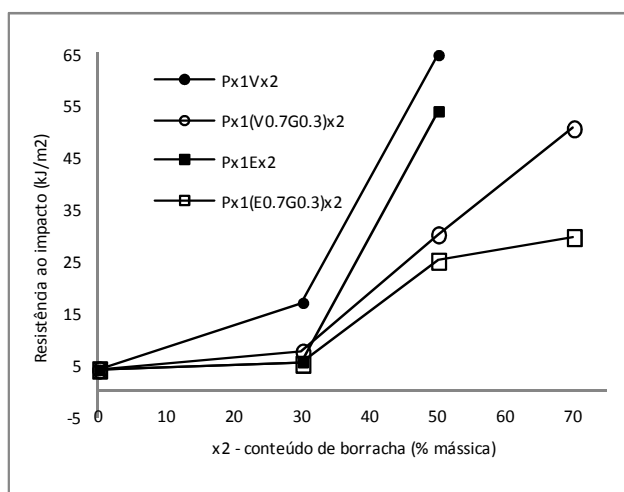


Figura 28 - Efeito do conteúdo de EPDM e EPR na resistência ao impacto das ligas binárias e ternárias.

As principais razões para o comportamento distinto das ligas analisadas devem-se à diferença na compatibilidade entre os materiais, à natureza do elastômero, ao tipo de morfologia, assim como à dimensão e dispersão dos domínios de elastômero na matriz [16]. Numa morfologia contínua-dispersa a existência de domínios de EPR, mais pequenos do que os de EPDM (inferiores a 0,1µm), dispersos na matriz de PP pode contribuir significativamente para a melhoria da tenacidade do material, através de mecanismos de cedência por corte e/ou múltiplo *crazing* [38, 42].

A diferença no efeito dos dois elastômeros também pode ser explicada ao nível molecular, pela afinidade química existente entre o EPR, com elevada percentagem de propileno (85%), e o PP. Devido a esta afinidade, as tensões interfaciais entre os materiais são mais reduzidas, permitindo uma maior incorporação, parcial, de moléculas de EPR nas regiões intercristalinas das esferulites de PP, assim como nas suas regiões amorfas [17]. Nestas condições, a transferência de tensões entre os materiais é mais efetiva e, consequentemente, é possível obter uma deformação mais elevada e uma melhor resistência ao impacto das ligas estudadas.

Com a estratégia adotada para desenvolvimento sustentável de ligas TPE<sup>GTR</sup>, as propriedades mecânicas destas ligas estão fortemente dependentes das propriedades do elastômero utilizado, da compatibilidade entre os diferentes materiais e da dimensão das partículas de GTR. São também dependentes da relação de mistura entre a fase termoplástica e a fase elastomérica, tal como dentro da fase elastomérica.

Os resultados relativos à cristalinidade das ligas TPE<sup>GTR</sup> revelam que o GTR influencia o processo de cristalização. O estudo da cinética de cristalização permitirá compreender a influência dos materiais que constituem a fase elastomérica no processo de cristalização, assim como a influência do processo de cristalização no comportamento mecânico destas ligas (Capítulo 4).

O estudo sobre a reologia das ligas TPE<sup>GTR</sup> (Capítulo 5) é importante para se aferir a sua processabilidade pelas tecnologias de moldação por injeção e, dessa forma, assegurar a sua utilização em processos industriais de larga escala.



### 3.5 Referências

1. Branco, C.A.G.M., *Mecânica dos Materiais*. 4 ed, ed. F.C. Gulbenkian, 2006: Fundação Calouste Gulbenkian.
2. Collyer, A.A., *Rubber Toughened Engineering Plastics*, ed. A.A. Collyer 1994: Springer Science & Business Media.
3. Karger-Kocsis, J., Mészáros, L., and Bárány, T., Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*, 2013. 48(1): p. 1-38.
4. O'Connell, P.A., Duckett, R.A., and Ward, I.M., Brittle-ductile transitions in polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 2002. 42(7): p. 1493-1508.
5. Perkins, W.G., Polymer toughness and impact resistance. *Polymer Engineering & Science*, 1999. 39(12): p. 2445-2460.
6. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science*. 4 ed 2006: Wiley-interscience.
7. Bucknall, C.B., Applications of microscopy to the deformation and fracture of rubber-toughened polymers. *Journal of Microscopy*, 2001. 201(2): p. 221-229.
8. Deblieck, R.A.C., van Beek, D.J.M., Remerie, K., and Ward, I.M., Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer*, 2011. 52(14): p. 2979-2990.
9. Bucknall, C.B., Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites, in *Failure in Polymers* 1978, Springer Berlin Heidelberg. p. 121-148.
10. Wu, S., Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer*, 1985. 26(12): p. 1855-1863.
11. Kim, G.M., Michler, G.H., Gahleitner, M., and Fiebig, J., Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. 60(9): p. 1391-1403.
12. Shahid, S. Impact modification of thermoplastics polymers. 2010 [cited 2015 02-05].
13. Burgisi, G., Paternoster, M., Peduto, N., and Saraceno, A., Toughness enhancement of polyamide 6 modified with different types of rubber: The influence of internal rubber cavitation. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. 66(4): p. 777-787.
14. Lievana, E.J., Recycling of ground tyre rubber and polyolefin wastes by producing thermoplastic elastomers, in *Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik*, 2005, Technical University of Kaiserslautern.
15. Kumar, C.R., Fuhrmann, I., and Karger-Kocsis, J., LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. 76(1): p. 137-144.
16. *Polymer Blends: Volume 2 Performance*, ed. D.R. Paul and C.B. Bucknall. Vol. 2. 2000, New York: John Wiley&Sons.
17. *Polyolefin Blends*, ed. D.Nwabunma and T. Kyu 2008, New Jersey: John Wiley&Sons.
18. Gottfried W. Ehrenstein, G.R., Pia Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice* 2004, München: Hanser Gardner Publications.
19. Babu, R., Singha, N., and Naskar, K., Phase morphology and melt rheological behavior of uncrosslinked and dynamically crosslinked polyolefin blends: role of macromolecular structure. *Polymer Bulletin*, 2011. 66(1): p. 95-118.
20. Scholz, H., Pötschke, P., Michael, H., and Mennig, G., Morphology and mechanical properties of elastomeric alloys from rubber crumb and thermoplastics. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2002. 55(11): p. 584-589.
21. Bhadane, P.A., Champagne, M.F., Huneault, M.A., Tofan, F., and Favis, B.D., Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension. *Polymer*, 2006. 47(8): p. 2760-2771.
22. Van der Wal, A., Mulder, J.J., Oderkerk, J., and Gaymans, R.J., Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour. *Polymer*, 1998. 39(26): p. 6781-6787.
23. Lampman, S., *Characterization and Failure Analysis of Plastics*, A. international, Editor 2003, ASM international: Materials Park.
24. Gupta, N.K., Jain, A.K., Singhal, R., and Nagpal, A.K., Effect of dynamic crosslinking on tensile yield behavior of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. 78(12): p. 2104-2121.

25. Sengupta, P., Morphology of Olefinic Thermoplastic Elastomer Blends. A Comparative Study into the Structure-Property Relationship of EPDM/PP/Oil Based TPVs and SEBS/PP/Oil Blends, 2004, University of Twente: Enschede.
26. Brown, S.B., Reactive Compatibilization of Polymer Blends, in Polymer Blends Handbook, L.A. Utracki, Editor 2003, Kluwer Academic: Dordrecht.
27. Jain, A.K., Nagpal, A.K., Singhal, R., and Gupta, N.K., Effect of dynamic crosslinking on impact strength and other mechanical properties of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. 78(12): p. 2089-2103.
28. Majid Rezaei, A., Azam Jalali, A., and Hossien, N., Partial replacement of NR by GTR in thermoplastic elastomer based on LLDPE/NR through using reactive blending: Its effects on morphology, rheological, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. 115(4): p. 2416-2422.
29. Grein, C. and Gahleitner, M., On the influence of nucleation on the toughness of iPP/EPR blends with different rubber molecular architectures. *eXPRESS Polymer Letters*, 2008. 2(6).
30. Naiki, M., Matsumura, T., and Matsuda, M., Tensile elongation of high-fluid polypropylene/ethylene-propylene rubber blends: Dependence on molecular weight of the components and propylene content of the rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 83(1): p. 46-56.
31. Nitta, K., Kawada, T., Yamahiro, M., Mori, H., and Terano, M., Polypropylene-block-poly(ethylene-co-propylene) addition to polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) blends: morphology and mechanical properties. *Polymer*, 2000. 41(18): p. 6765-6771.
32. Nitta, K. and Yamaguchi, M., Morphology and mechanical properties in blends of polypropylene and polyolefin-based copolymers, in *Polyolefin Blends*, D.Nwabunma and T. Kyu, Editors. 2008, John Wiley&Sons.
33. Grigoryeva, O.P., Fainleib, A.M., Tolstov, A.L., Starostenko, O.M., Lievana, E., and Karger-Kocsis, J., Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer rubber, and ground tire rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. 95(3): p. 659-671.
34. Javierre, C., Clavería, I., Ponz, L., Añsa, J., and Fernández, A., Influence of the recycled material percentage on the rheological behaviour of HDPE for injection moulding process. *Waste Management*, 2007. 27(5): p. 656-663.
35. D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., and Sticotti, G., Polypropylene/ethylene-co-propylene blends: influence of molecular structure of EPR and composition on phase structure of isothermally crystallized samples. *Journal of Materials Science*, 1991. 26(15): p. 4033-4047.
36. Yaras, P. and Srinivasan, S. The effect of mixing time and viscosity ratio on the morphology and rheological behaviour of polypropylene/poly(ethylene-co- $\alpha$ -olefin) blends. in *ANTEC*. 1997. Toronto.
37. Švab, I., Musil, V., Pustak, A., and Šmit, I., Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. II. Mechanical properties and adhesion. *Polymer Composites*, 2009. 30(8): p. 1091-1097.
38. Jang, B.Z., Uhlmann, D.R., and Sande, J.B.V., The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene. *Polymer Engineering & Science*, 1985. 25(10): p. 643-651.
39. Grein, C., Machl, D., and Grestenberger, G. High flow PP/EPR blends for the automotive industry: basic correlations between EPR composition and application properties. in *ANTEC*. 2009. Chicago.
40. Nomura, T., Nishio, T., Fujii, T., Sakai, J., Yamamoto, M., Uemura, A., and Kakugo, M., Compatibility and tensile behavior of polypropylene/ethylene-propylene rubber blends. *Polymer Engineering & Science*, 1995. 35(16): p. 1261-1271.
41. Lotti, C., Correa, C.A., and Canevarolo, S.o.V., Mechanical and morphological characterization of polypropylene toughened with olefinic elastomer. *Materials Research*, 2000. 3: p. 37-44.
42. Van der Wal, A., Verheul, A.J.J., and Gaymans, R.J., Polypropylene-rubber blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behaviour at low and high test speed. *Polymer*, 1999. 40(22): p. 6057-6065.

## 4 Cristalização de ligas TPE<sup>GTR</sup>

Neste capítulo é apresentado o estudo do processo de cristalização das ligas TPE<sup>GTR</sup>. A influência dos materiais que constituem a fase elastomérica no desenvolvimento da estrutura cristalina das ligas é analisada sob condições isotérmicas e não-isotérmicas. O modelo de Avrami é utilizado para estudar o efeito da temperatura e das borrachas no mecanismo de nucleação, na morfologia das estruturas cristalinas e na taxa de cristalização. As partículas de GTR mostram ter um forte efeito nucleador na matriz poliolefínica, induzindo as taxas de cristalização mais elevadas nas ligas analisadas. A presença de EPDM tem um efeito ligeiro no processo de cristalização do PP, enquanto a presença de EPR não tem um efeito significativo.

*Nota prévia: Muito do que consta na secção 4.2 encontra-se publicado em:*

Lima, P. S., Oliveira, J. M. and Costa, V. A. F. (2015), Crystallization kinetics of thermoplastic elastomeric blends based on ground tyre rubber. J. Appl. Polym. Sci., 42589. doi: 10.1002/app.42589

### 4.1 Introdução

As propriedades dos polímeros são influenciadas pelo historial térmico e mecânico a que são submetidos durante o processo de fabrico.

No processo de moldação por injeção a temperatura de processamento, a temperatura do molde e a velocidade de injeção têm uma influência significativa no desenvolvimento da morfologia, na orientação molecular e no desenvolvimento de tensões residuais das peças moldadas, e, consequentemente, nas propriedades mecânicas.

Nos polímeros semi-cristalinos as propriedades obtidas são também condicionadas pelo grau de cristalinidade e pela dimensão e estrutura dos cristais formados. A temperatura de processamento, a taxa de arrefecimento e a taxa de deformação têm um efeito preponderante no desenvolvimento das estruturas cristalinas, e o seu efeito deve ser analisado no desenvolvimento de novas formulações, assim como na definição de parâmetros de produção e de industrialização.

Durante o processo de injeção, os polímeros orientam-se sob o efeito de elevadas taxas de corte e temperatura, sendo rapidamente arrefecidos até à temperatura de extração. O arrefecimento é particularmente condicionado pelo gradiente de temperatura existente na zona moldante e pela geometria da peça (espessura e variação de secções). Devido ao facto de o arrefecimento do polímero ser mais rápido junto à parede do molde, podem, também, encontrar-se diferenças no processo de cristalização dentro da mesma secção de uma mesma peça. Este diferencial térmico

promove a variação da cinética de cristalização no material. Devido ao aumento mais rápido da viscosidade e ao menor tempo disponível para as moléculas se organizarem numa estrutura ordenada, as cristalites formadas junto às paredes do molde são mais orientadas, mais pequenas e imperfeitas, sendo o grau de cristalinidade inferior. A variação das condições de cristalização é, assim, responsável pela existência de estruturas cristalinas de diferentes dimensões e morfologias dentro do material. Esta variabilidade no processo de cristalização leva, também, a que apenas uma parte das cadeias moleculares se consigam organizar numa forma estruturada, razão para a existência de polímeros semi-cristalinos [1-3].

Para ligas TPE<sup>GTR</sup> baseadas numa matriz semi-cristalina o efeito do GTR e dos elastómeros no processo de cristalização deve ser tido em consideração. A natureza dos materiais utilizados e a sua compatibilidade podem alterar os mecanismos de nucleação e o processo de crescimento das estruturas cristalinas, alterando o grau de cristalinidade, a morfologia dos cristais e, consequentemente, as suas propriedades mecânicas.

Como referido no Capítulo 1, foram realizados vários estudos para analisar a compatibilidade e morfologia de ligas à base de GTR. Contudo, poucos estudos abordam as propriedades térmicas e nenhum (conhecido) a cinética de cristalização destas ligas. Assim, considera-se pertinente a realização do estudo sobre o efeito do GTR na cinética de cristalização de ligas TPE<sup>GTR</sup>. Na primeira parte deste capítulo é descrita a teoria subjacente à cristalização de materiais poliméricos. Numa segunda parte, são apresentados os estudos sobre o processo de cristalização em ligas TPE<sup>GTR</sup>.

#### 4.1.1 Cristalização de polímeros

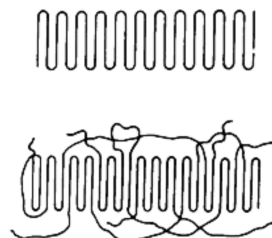
A cristalização de um polímero está associada à agregação das cadeias moleculares segundo uma configuração ordenada. Alguns modelos foram propostos para explicar a formação destas estruturas, assim como a coexistência de uma fase cristalina e de uma fase amorfa no material. A *teoria das micelas* define a existência de regiões cristalinas inseridas em regiões amorfas (Figura 29-a). Os cristais são constituídos por segmentos de diferentes cadeias, agregados de forma paralela numa configuração tridimensional [4]. Este modelo, contudo, não explica algumas das observações experimentais, como a existência de estruturas cristalinas esferulíticas. Keller *et al.* [5] formularam a *teoria das lamelas*, segundo a qual o processo de cristalização ocorre através da dobragem das macromoléculas sobre si próprias, formando lamelas, com espessuras entre 100 a 200 Å e larguras na ordem dos microns (Figura 29-b).

Como o comprimento das cadeias é superior à espessura das lamelas (entre 10 a 50 nm) deduz-se que cada cadeia molecular está dobrada de forma regular [6]. A espessura das lamelas é definida

pelo comprimento de dobragem, o qual depende da estrutura molecular e das condições de cristalização. As partes da cadeia molecular que não estejam nesta disposição ordenada constituem a região amorfa do material, sendo que a mesma cadeia molecular pode contribuir para a formação de diferentes regiões cristalinas.



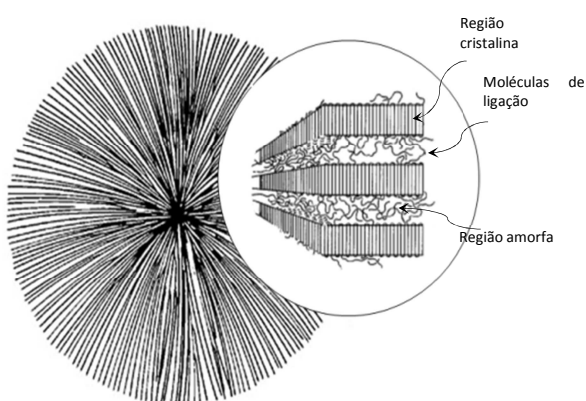
a) Modelo das Micelas [4]



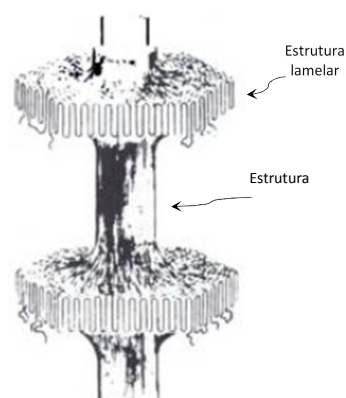
b) Modelo das lamelas (adaptado [7])

Figura 29 - Modelos de formação de estruturas cristalinas em polímeros.

O crescimento dessas regiões ordenadas (lamelas), segundo uma orientação radial, dá origem à formação de esferulites (Figura 30). Estas estruturas são características de condições de cristalização quiescentes, sem a existência significativa de tensão ou fluxo. Outras morfologias podem aparecer induzidas pelo escoamento do polímero em processos industriais, como a do tipo *shish-kebab*. Esta morfologia, gerada sob o efeito de tensões de corte, apresenta regiões cristalinas fibrilares e lamelares. As moléculas orientadas na direção do fluxo dão origem a regiões cristalinas do tipo fibroso, que atuam como nucleadores para a cristalização de lamelas perpendiculares ao fluxo [8].



a) Esferulite com estrutura lamelar (adaptado de [4])



b) Estrutura shish-kebab (adaptado de [9])

Figura 30 - Morfologias de estruturas cristalinas.

### Cristalização primária e secundária

O processo de cristalização pode ocorrer em duas fases: primária e secundária. A cristalização primária consiste na nucleação e crescimento de esferulites até ao ponto de colisão (*impingement*) com outras esferulites (Figura 31). A partir desse ponto a taxa de crescimento diminui de forma significativa, continuando segundo um processo denominado por cristalização secundária. Este novo processo pode ocorrer com a formação de novas lamelas nas regiões amorfas, situadas entre as regiões cristalinas, ou pelo aumento da espessura das lamelas.

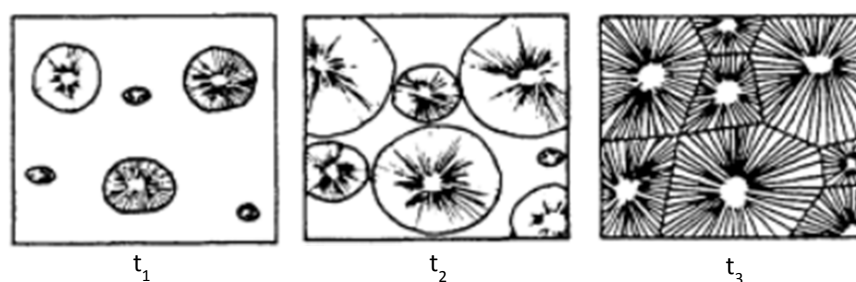


Figura 31 - Representação esquemática do desenvolvimento da estrutura esferulítica (adaptado de [4])

#### 4.1.2 Mecanismos de nucleação

A cinética do processo de cristalização tem sido alvo de estudo por vários autores, sendo a teoria de nucleação de Hoffman uma das mais referenciadas [10]. O modelo proposto divide o processo em duas fases, nucleação e crescimento dos cristais, sendo a energia livre de Gibbs ( $G$ ) utilizada como parâmetro principal. A variação da energia livre do sistema durante o processo de cristalização isotérmico é dada pela expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

com,  $\Delta H$  – variação de entalpia e  $\Delta S$  – variação de entropia.

A nucleação pode ocorrer pela agregação de algumas moléculas segundo uma configuração ordenada (nucleação homogénea), originando a formação de embriões cristalinos. A evolução para estruturas cristalinas está condicionada pela estabilidade desses embriões, sendo dependente da sua dimensão. Este comportamento pode ser explicado pela mudança na energia livre de Gibbs do sistema ( $\Delta G$ ) para a qual contribuem dois efeitos competitivos: a incorporação de moléculas numa estrutura cristalina (provoca a redução de  $G$ ) e a energia superficial do cristal em formação (leva a um aumento de  $G$ ) [11].

Quando o embrião é pequeno a área de superfície específica é elevada e, assim, a energia livre de Gibbs aumenta. Com o aumento da dimensão do embrião existe uma diminuição da área de superfície específica que provoca, a partir de uma dimensão crítica do núcleo, uma diminuição de

$\Delta G$ , criando condições para o seu crescimento (Figura 32). O pico da curva pode ser considerado como a barreira de energia a partir da qual o núcleo formado cresce de forma espontânea.

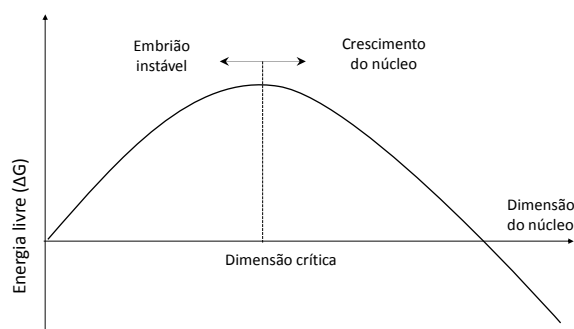


Figura 32 - Representação da alteração de energia livre de Gibbs no processo de nucleação, (adaptado de [11]).

A nucleação pode também ocorrer pela presença de outras partículas, superfícies de outro polímero, ou de pequenos cristais resultantes de fusão incompleta. Este mecanismo é denominado por nucleação heterogênea. A sua presença leva a uma diminuição da energia livre de Gibbs, que inibe a nucleação primária, e, conseqüentemente, a uma redução da dimensão crítica para a formação de um núcleo estável. Como resultado, existe um aumento da taxa de nucleação e do número de núcleos formados a crescer de forma simultânea. Devido à maior densidade de núcleos dentro do material o *impingement* ocorre para dimensões inferiores das esferulites, resultando numa região cristalina com um número maior de esferulites mas de menor dimensão [12].

#### 4.1.3 Influência do processo de cristalização nas propriedades mecânicas

Ligas poliméricas com maior cristalinidade apresentam normalmente valores de tensão de cedência e módulo de Young mais elevados. Este comportamento pode ser explicado pelo facto de as cadeias moleculares nestas regiões de maior cristalinidade estarem mais empacotadas do que nas regiões amorfas, dando origem a uma maior quantidade de ligações secundárias entre cadeias, aumentando desta forma a resistência do material à deformação. A resistência ao impacto é também influenciada pelo processo de cristalização, variando no sentido inverso do grau de cristalinidade, e sendo favorecida pela existência de cristais mais pequenos e imperfeitos [13].

#### Esferulites

Durante o processo de cristalização as moléculas de baixa massa molecular ( $M_w$ ) e as impurezas são normalmente segregadas do núcleo das esferulites, localizando-se nas áreas onde ocorre a colisão entre as esferulites. Como resultado, a probabilidade de ocorrência de falha mecânica é maior na zona inter-esferulítica. O aumento da dimensão das esferulites traduz-se num aumento da região intercristalina, o que implica que os materiais com zonas cristalinas de maior dimensão

apresentem uma menor tenacidade. A falha pode também ocorrer na zona inter-lamelar das esferulites se existir um número reduzido de moléculas de ligação entre as lamelas [14, 15].

#### **Ligações inter-lamelares e inter-esferulíticas.**

As cadeias moleculares podem participar na formação de mais do que uma região cristalina, atuando como elementos de ligação entre essas regiões mas também nas lamelas existentes nas esferulites. Polímeros com maior  $M_w$  apresentam normalmente longas cadeias moleculares e com mais ramificações, o que significa o aumento do número de entrelaçamentos entre cadeias e do número de ligações inter-lamelares e inter-esferulíticas. O aumento destas ligações contribui para uma melhor transferência de tensões entre regiões cristalinas, o que resulta numa melhoria da tenacidade do material. Polímeros com menor  $M_w$  apresentam normalmente maior rigidez. Este resultado pode ser explicado pela maior mobilidade e capacidade de formar lamelas das cadeias moleculares mais curtas, o que leva ao aumento da cristalinidade do material [16].

#### **4.1.4 Cinética de cristalização**

O estudo do processo de cristalização em polímeros pode ser realizado sob condições isotérmicas e não-isotérmicas. No processo isotérmico a cristalização ocorre a temperatura constante e no processo não-isotérmico com uma velocidade de arrefecimento constante. O estudo sob condições isotérmicas permite avaliar os mecanismos de nucleação, a morfologia e o processo de crescimento dos cristais. O estudo da cristalização não-isotérmica pode ser realizado para complementar os dados obtidos no estudo do processo de cristalização isotérmica, uma vez que, do ponto de vista tecnológico, as condições de cristalização não-isotérmicas estão mais próximas das condições industriais de processamento de polímeros, tendo o seu estudo uma grande importância prática.

A cinética de cristalização de polímeros sob condições isotérmicas pode ser descrita matematicamente pela equação de Avrami [17], sendo utilizada para descrever a evolução do grau relativo de cristalinidade ( $X_r$ )

$$X_r(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (3)$$

Os parâmetros  $n$  e  $k$  permitem inferir sobre o mecanismo de nucleação, a morfologia e o processo de crescimento dos cristais sob determinadas condições de cristalização. O expoente  $n$  é utilizado para deduzir o mecanismo de nucleação, heterogéneo ou homogéneo, e a geometria de crescimento dos cristais, unidimensional (cilíndrica), bidimensional (discos) ou tridimensional (esférica) [11]. A constante  $k$  permite tirar conclusões sobre a taxa de cristalização [18-21].



Os parâmetros de Avrami podem ser determinados através da representação gráfica da forma logarítmica do modelo,  $\log[-\ln(1 - X_r)]$  versus  $\log t$ :

$$\log[-\ln(1 - X_r)] = \log k + n \log t \quad (4)$$

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) é obtido através do cálculo da área sob o pico de cristalização, de acordo com a seguinte equação:

$$X_c(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_0} \quad (5)$$

$\Delta H(t)$  – calor libertado durante o processo de cristalização [J/g].

$\Delta H_0$  – calor de fusão de um cristal perfeito de PP, tomado como 207 J/g [22].

O grau relativo de cristalinidade  $X_r(t)$  pode ser determinado por:

$$X_r(t) = X_c(t) \frac{\Delta H_0}{\Delta H_T} = \frac{\int_0^t (\frac{dH}{dt}) dt}{\int_0^\infty (\frac{dH}{dt}) dt} \quad (6)$$

$\Delta H_T$  – calor total libertado durante o processo de cristalização [J/g].

O grau de subarrefecimento ( $T_f^0 - T_c$ ) em que o processo de cristalização ocorre tem um efeito significativo na espessura das lamelas (com  $T_f^0$  a temperatura de fusão no equilíbrio). Quanto maior for a diferença entre a temperatura de fusão ( $T_f^0$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) maior será o efeito motriz para que a cristalização ocorra. Nestas condições, o processo de formação dos cristais será mais rápido, induzindo uma espessura inicial das lamelas mais fina [23].

A análise térmica dos polímeros sob condições não-isotérmicas permite caracterizar o seu processo de fusão e cristalização. A alteração da posição e intensidade dos picos permite tirar conclusões sobre a dispersão das esferulites formadas e sobre o efeito de outros materiais no processo de nucleação e crescimento dos cristais. Uma maior amplitude térmica do processo de fusão é reveladora de uma maior dispersão dimensional e geométrica das estruturas criadas (Figura 33)

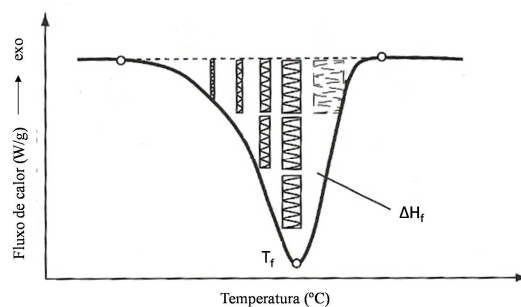


Figura 33 - Distribuição de lamelas de diferentes espessuras na curva de fusão (adaptado de [24]).

#### 4.1.5 Análises térmicas

As análises térmicas permitem analisar a influência da temperatura e do tempo nas propriedades físicas dos polímeros. A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica utilizada para detetar mudanças na entalpia ou calor específico de um material sob o efeito da temperatura. Fornece dados qualitativos e quantitativos sobre alterações das propriedades físicas e reações químicas no material. Estes processos podem ocorrer com absorção de energia calorífica (endotérmicos) ou com libertação de energia calorífica (exotérmicos). Com esta técnica é possível identificar as temperaturas associadas às transições de fase como a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea (transições endotérmicas) ou a temperatura de cristalização (transição exotérmica) (Figura 34). Possibilita, também, o cálculo do grau de cristalinidade de um material, assim como o estudo da cinética das reações.

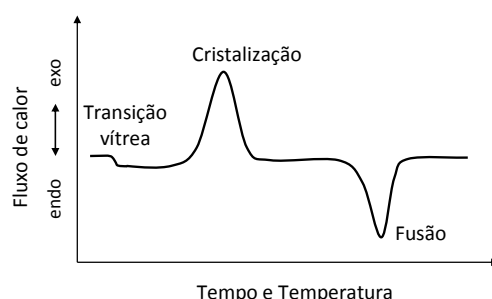


Figura 34 - Representação das transições de fase numa curva DSC.

A técnica DSC regista a diferença no fluxo de calor entre o material a analisar (amostra) e um material de referência, em função da temperatura. Como é um procedimento experimental realizado a pressão constante o fluxo de calor é equivalente às variações de entalpia:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (7)$$

A diferença de entalpia entre a amostra e a referência pode ser determinada por:

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{amostra} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{referência} \quad (8)$$

Se a diferença de entalpias for positiva estamos na presença de um processo endotérmico, por exemplo a fusão das estruturas cristalinas. Sendo negativa significa a ocorrência de um processo exotérmico como a cristalização.

O valor da variação de entalpia associada a cada transição é calculado pelo integral do pico correspondente na curva DSC:

$$\Delta H_{amostra} = \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt}\right)_{amostra} dt \quad (9)$$

## 4.2 Cristalização de ligas TPE<sup>GTR</sup>

### 4.2.1 Introdução

O estudo realizado tem por objetivo analisar o efeito do GTR e dos elastômeros EPDM e EPR, na cinética de cristalização de ligas TPE<sup>GTR</sup>, sob condições isotérmicas e não isotérmicas.

A cinética de cristalização em ligas PP/EPDM e PP/EPR tem sido alvo de vários estudos, com particular incidência no efeito do elastômero na cristalização do PP [25-35]. Normalmente o elastômero afeta o processo de cristalização, influenciando o mecanismo de nucleação e, consequentemente, a densidade de nucleação e o crescimento das esferulites. O conteúdo de elastômero, a sua massa molecular e o MFI são alguns dos parâmetros que podem contribuir para inibir ou desencadear o processo de nucleação. A dimensão e morfologias das esferulites, assim como a cristalinidade, têm um forte efeito nas propriedades mecânicas das ligas poliméricas.

Poucos autores se têm centrado sobre a cristalização de ligas TPE<sup>GTR</sup>, tendo-o realizado apenas sob condições não-isotérmicas. Costa *et al.* [36] reportaram, numa liga ternária de PP/EPDM/GTR, um aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) com o aumento do conteúdo de GTR. Observaram que a temperatura de cristalização do PP aumentou com o aumento da fase elastomérica. Avaliaram a temperatura relativa de cristalização ( $\Delta T_c = T_{\text{onset},c} - T_c$ ) tendo verificado que é mais baixa para a liga PP/EPDM do que para o PP, ao contrário do que se verifica para a liga PP/GTR, onde existe um aumento contínuo desse valor. Para as ligas PP/GTR/EPDM, verificaram também um aumento até uma relação de mistura 75/5/20. A partir desse valor, com o aumento do GTR começa a diminuir a temperatura relativa de cristalização. Choudury *et al.* [37] explicaram este fenómeno em ligas PP/EPDM pelo aumento da taxa de cristalização. Costa *et al.* [36] explicaram o comportamento verificado nos lotes PP/GTR pelo facto de o GTR inibir a mobilidade e alinhamento das cadeias moleculares, aumentando, assim,  $\Delta T_c$ . Para ligas PP/GTR/EPDM os dois fenómenos anteriormente descritos contrapõem-se, atenuando estes efeitos. Avaliaram, também, o efeito do GTR na temperatura de fusão ( $T_f$ ) das ligas, tendo verificado em todas elas uma diminuição de  $T_f$ , com efeito mais pronunciado nas ligas PP/EPDM/GTR. A justificação para este facto deve-se à relação existente entre a temperatura de fusão de um polímero cristalino e a dimensão e perfeição das suas unidades cristalinas, o que significa que o GTR perturba o processo de formação e crescimento das estruturas cristalinas.

Wiessner *et al.* [38] estudaram ligas binárias de PP/GTR, com e sem a adição de peróxido como agente de compatibilização. Concluíram que o GTR pode ter um efeito nucleador nas ligas sem agente compatibilizante, não tendo efeito nas ligas compatibilizadas. Silva *et al.* [39] estudaram ligas binárias de PP/GTR com e sem compatibilização, tendo identificado uma diminuição de  $T_c$ ,

de  $T_f$  e da cristalinidade com o aumento do conteúdo de GTR. Utilizaram como agente de compatibilização o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA).

Costa *et al.* [40] analisaram ligas binárias e ternárias, à base de LDPE, EPDM e GTR, tendo verificado uma diminuição da cristalinidade em todas as ligas. Detetaram, também, uma diminuição contínua de  $T_c$  com a diminuição do conteúdo de EPDM nas ligas binárias. Com a substituição parcial de EPDM por GTR a redução de  $T_c$  é mais intensa. O GTR aparenta inibir a mobilidade e alinhamento das cadeias poliméricas, atrasando a nucleação e o número de regiões cristalinas. Registam também uma diminuição de  $T_f$ , explicada pela formação de cristalites de menor dimensão e perfeição, e pelo aumento das regiões amorfas.

#### 4.2.2 Materiais e métodos experimentais

##### Materiais

Os materiais utilizados neste estudo são os mesmos identificados nos pontos 3.2 e 3.3 do Capítulo 3, a saber o PP como componente termoplástico, o EPDM e EPR como componentes elastoméricos e o GTR como componente reciclado.

##### Composição das ligas

As ligas estudadas encontram-se resumidas na Tabela 9. Foi estudado, numa primeira fase, um conjunto de ligas binárias para analisar o efeito individual de cada componente, GTR, EPDM e EPR, no processo de cristalização, assim como a influência do conteúdo de elastómero na liga binária. Numa segunda fase foram analisadas ligas ternárias, com o objetivo de avaliar o efeito da substituição de 30 % de elastómero pelo GTR.

Tabela 9 - Identificação das ligas analisadas e sua composição.

Composição das ligas: $P_{x1}(R_{y1}G_{y2})_{x2}$ PP (P); GTR (G); Borracha (R): EPDM (E) ou EPR (V) (1) Constrangimentos: $x1+x2 = 100$ e $y1+y2 = 1$		Designação	PP (% mássica)	EPDM (% mássica)	EPR (% mássica)	GTR (% mássica)
Material de referência:		P <sub>100</sub>	100	0	0	0
Ligas binárias  $P_{x1}(R_{y1}G_{y2})_{x2}$ $x_1 = (70; 50; 30)$ $y_1 = (0; 1)$	R=EPDM (E) com: $y_2=0$	P <sub>70</sub> E <sub>30</sub>	70	30	0	0
		P <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	50	50	0	0
		P <sub>30</sub> E <sub>70</sub>	30	70	0	0
	R=EPR (V) com: $y_2=0$	P <sub>70</sub> V <sub>30</sub>	70	0	30	0
		P <sub>50</sub> V <sub>50</sub>	50	0	50	0
		P <sub>30</sub> V <sub>70</sub>	30	0	70	0
	P <sub>x1</sub> G <sub>x2</sub> y <sub>2</sub> com: $x1=70$ e $y1=0$	P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	70	0	0	30
Ligas ternárias  $P_{x1}(R_{y1}G_{y2})_{x2}$ $x_1 = (70; 50; 30)$ $y_1 = 0.7$	R=EPDM (E)	P <sub>70</sub> (E <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>30</sub>	70	21	0	9
		P <sub>50</sub> (E <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>50</sub>	50	35	0	15
		P <sub>30</sub> (E <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>70</sub>	30	49	0	21
	R=EPR (V)	P <sub>70</sub> (V <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>30</sub>	70	0	21	9
		P <sub>50</sub> (V <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>50</sub>	50	0	35	15
		P <sub>30</sub> (V <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>70</sub>	30	0	49	21

## Métodos experimentais

### *Análises térmicas*

O estudo do processo de cristalização em ligas TPE<sup>GTR</sup> foi realizado através de calorimetria diferencial de varrimento, num equipamento DSC-60 da Shimadzu.

#### *i) Análise isotérmica*

As análises isotérmicas foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Amostras de 10 mg foram aquecidas até 200 °C, durante 2 min, para eliminar o historial térmico e mecânico das ligas. De seguida foram rapidamente arrefecidas até à temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e mantidas a essa temperatura durante o tempo necessário para completar o processo de cristalização do PP, identificado na curva DSC pelo fim do pico de cristalização exotérmico. Foram analisadas diferentes  $T_c$ , num intervalo entre 117 °C e 129 °C, com o objetivo de estudar o efeito da temperatura no processo de cristalização (Tabela 10). O calor gerado ( $\Delta H_c$ ) durante o processo foi registado em função do tempo e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi determinado utilizando a equação 5. A cinética de cristalização foi estudada usando o modelo de Avrami (equação 3), utilizado para descrever o grau relativo de cristalinidade ( $X_r$ ) em processos isotérmicos [17].

#### *ii) Análise não-isotérmica*

O procedimento experimental encontra-se descrito no Capítulo 3 (ponto 3.2.2). A entalpia de cristalização e a entalpia de fusão foram determinadas sob as áreas dos picos de cristalização e fusão das curvas DSC, obtidas no segundo ciclo de aquecimento/arrefecimento.

### *Análises microscópicas*

A análise do processo de cristalização foi também realizada sob microscopia ótica de reflexão, num microscópio Nikon, modelo Eclipse L150. As amostras foram aquecidas durante 2 minutos numa placa quente, e a morfologia das amostras observada depois do seu arrefecimento.

## 4.2.3 Resultados

### **Cristalização isotérmica**

O intervalo de temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), sob o qual as análises isotérmicas foram realizadas, revelou ser dependente da composição das ligas, particularmente para as ligas binárias com elevada percentagem de elastómero. No entanto, os parâmetros de Avrami,  $n$  e  $k$ , são relativamente similares (Tabela 10), indicando que os processos de cristalização são semelhantes, apenas ocorrendo em intervalos de temperatura diferentes. Kang *et al.* [41] também reportaram este diferencial no intervalo de  $T_c$  num estudo sobre a cristalização de um PP isotático com diferentes

catalisadores. O intervalo de temperaturas, que serve de base para o estudo da cinética de cristalização, deve ter, assim, em consideração as condições particulares de cristalização de cada material.

Tabela 10 - Parâmetros de cristalização das ligas analisadas.

Liga	T <sub>c</sub> (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)	Parâmetros de Avrami	
			k	n
P <sub>100</sub>	123	2,35	0,087	2,27
	124	2,75	0,064	2,22
	125	3,58	0,041	2,15
	126	4,33	0,025	2,18
	127	5,65	0,018	2,06
P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	124	0,92	0,824	2,36
	125	1,29	0,347	2,74
	126	1,67	0,129	2,93
	127	2,45	0,045	2,94
P <sub>70</sub> E <sub>30</sub>	127	1,46	0,281	2,50
	128	1,85	0,162	2,56
	129	2,26	0,079	2,67
	130	3,29	0,038	2,84
P <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	127	1,93	0,091	3,04
	128	2,40	0,060	2,85
	129	2,97	0,029	2,91
	130	3,60	0,024	2,66
P <sub>30</sub> E <sub>70</sub>	120	2,73	0,174	2,36
	121	2,15	0,106	2,31
	122	2,31	0,058	2,64
	123	2,91	0,046	2,48
P <sub>70</sub> V <sub>30</sub>	123	2,70	0,070	2,27
	124	3,23	0,042	2,32
	125	3,57	0,032	2,37
	126	4,55	0,018	2,37
P <sub>50</sub> V <sub>50</sub>	121	1,99	0,128	2,32
	122	2,36	0,090	2,30
	123	2,97	0,086	2,18
	124	3,10	0,049	2,28
P <sub>30</sub> V <sub>70</sub>	117	1,95	0,138	2,30
	118	2,30	0,089	2,31
	119	3,11	0,032	2,59
	120	4,19	0,038	2,18
P <sub>70</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	126	1,42	0,241	2,65
	127	2,08	0,087	2,85
	128	2,91	0,035	2,77
	129	4,53	0,005	3,26
P <sub>50</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	126	1,40	0,254	2,59
	127	1,94	0,091	2,89
	128	2,68	0,033	2,94
	129	4,58	0,009	3,01
P <sub>30</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	125	1,01	0,565	2,27
	126	1,63	0,193	2,29
	127	2,21	0,066	2,83
	128	3,67	0,021	2,67
P <sub>70</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	126	1,29	0,303	2,76
	127	1,83	0,102	3,02
	128	3,30	0,014	3,28
	129	5,95	0,005	2,90
P <sub>50</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	126	1,32	0,289	2,62
	127	1,83	0,087	3,09
	128	3,10	0,018	3,19
	129	5,41	0,008	2,81
P <sub>30</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	125	1,17	0,442	2,22
	126	2,51	0,187	2,89
	127	2,74	0,045	3,15
	128	3,76	0,010	3,22

As curvas DSC e o grau relativo de cristalinidade,  $X_r(t)$ , são representados, em função do tempo, na Figura 35.

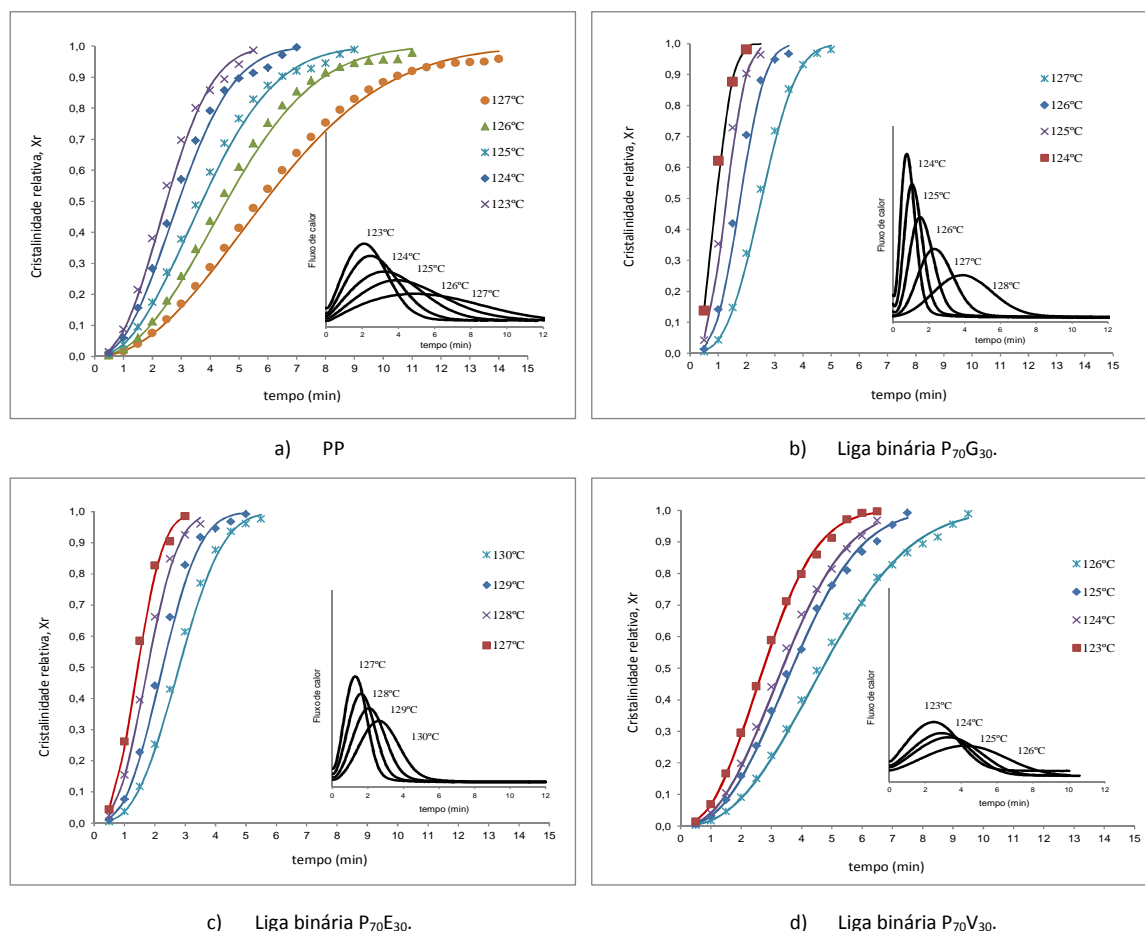


Figura 35 - Curvas DSC e grau relativo de cristalinidade ( $X_r$ ) em função do tempo para o PP e ligas binárias.

Todas as curvas (cristalinidade relativa vs tempo) apresentam uma forma sigmoidal. Na fase inicial a curva reflete o tempo de indução requerido para a formação dos núcleos, seguindo-se uma rápida cristalização, com o crescimento das esferulites e, na fase final, pelo efeito de *impingement* entre as esferulites, uma diminuição da taxa de cristalização [42].

Para todas as ligas analisadas é possível verificar que o tempo de cristalização aumenta com o aumento de  $T_c$ , o que mostra uma redução da taxa de cristalização global com o aumento da temperatura. A existência de taxas mais reduzidas de nucleação e de crescimento com o aumento de  $T_c$  é sustentada pela teoria da cinética de cristalização [24, 41].

A partir das curvas DSC é possível estimar a taxa de cristalização, determinando o tempo necessário para se atingir 50% de cristalização ( $\tau_{1/2}$ ). Este tempo é calculado tendo como referência o início e conclusão da cristalização (Tabela 10).

Valores mais altos de  $\tau_{1/2}$  significam um processo mais lento de cristalização. Tendo como referência o PP, os valores de  $\tau_{1/2}$  diminuem de forma significativa para a liga  $P_{70}G_{30}$  e de forma ligeira para a liga  $P_{70}E_{30}$ . Para a liga  $P_{70}V_{30}$  obtêm-se resultados similares aos do PP. Estes resultados mostram que a presença de GTR induz a taxa de cristalização mais elevada, revelando ter um forte efeito nucleador no PP. A presença de EPDM tem um ligeiro efeito no processo de cristalização do PP, enquanto o EPR não tem efeito significativo. Estes resultados também revelam o efeito do conteúdo de EPDM na cristalização do PP. Um aumento geral de  $\tau_{1/2}$  com o aumento do conteúdo de EPDM indica que, a partir de determinada percentagem o EPDM, pode ter um efeito inibidor do processo de crescimento das esferulites.

### Parâmetros de Avrami

Analisando os parâmetros de Avrami obtidos através da representação gráfica da forma logarítmica do modelo,  $\log[-\ln(1 - X_r)]$  versus  $\log t$  (Figura 36), verifica-se o aumento de  $k$  com a diminuição de  $T_c$  (Tabela 10).

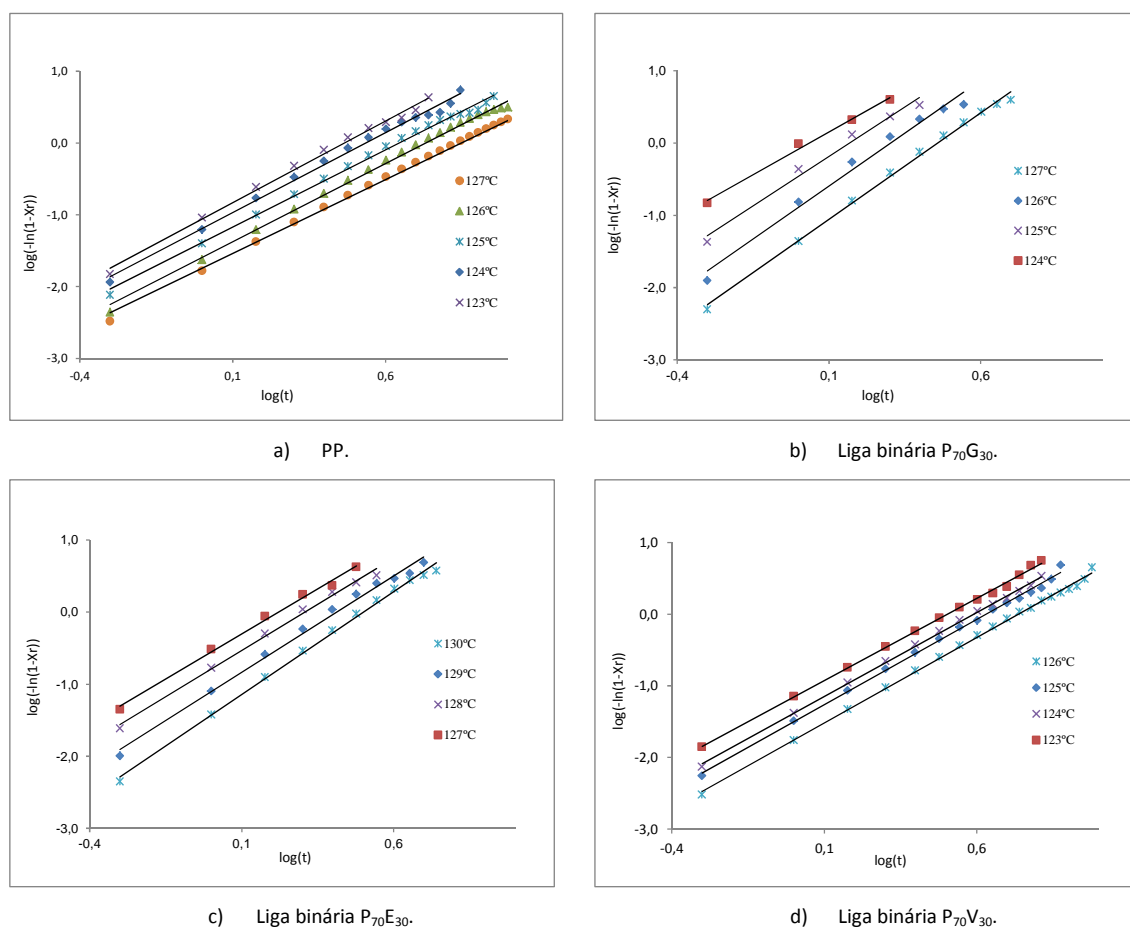


Figura 36 - Forma logarítmica do modelo de Avrami (equação 4), aplicado em ligas binárias.



O parâmetro  $k$  permite detetar os diferentes efeitos das borrachas na taxa de crescimento das cristalites e na densidade de nucleação. Para as ligas 70/30, a presença de GTR induz um aumento significativo de  $k$ , revelando ser o material que mais influência tem no processo de cristalização. O elastómero EPDM leva a um pequeno aumento de  $k$ , enquanto o EPR não induz mudanças significativas.

Consegue-se observar a mesma relação entre o conteúdo de EPDM e o crescimento da estrutura cristalina, detetada a partir dos resultados de  $\tau_{1/2}$ . Um aumento de  $k$  para a liga P<sub>70</sub>E<sub>30</sub> e uma redução para as ligas P<sub>50</sub>E<sub>50</sub> e P<sub>30</sub>E<sub>70</sub> sugere a perturbação do processo de crescimento das cristalites a partir de determinada percentagem de EPDM para as ligas PP/EPDM [41].

A partir do expoente de Avrami,  $n$ , é possível estudar o efeito das borrachas na nucleação e morfologia das estruturas cristalinas. Para as ligas analisadas,  $n$  varia entre 2 e 3 (Tabela 10). Os valores decimais podem ser devidos à diferença entre algumas características dos polímeros. Por exemplo, da existência de cristalização secundária, modos mistos de nucleação, alterações na densidade do material, assim como por razões de ordem experimental [21, 43]. Desta análise salienta-se o facto de o aumento de  $n$  ser consistente com a mudança de um mecanismo predominantemente homogéneo no PP para um mecanismo heterogéneo.

É possível verificar que a presença de EPDM leva a um pequeno aumento de  $n$ , enquanto que a presença de EPR não aparenta provocar qualquer efeito. Com este resultado pode-se inferir que o EPR não afeta a morfologia global das estruturas cristalinas. Valores de  $n$  mais próximos de 2 indicam o crescimento de estruturas bidimensionais, com forma aproximada de um disco, ou o desenvolvimento incompleto de esferulites tridimensionais, com morfologia aproximada do tipo feixe (*sheaf-like*) [21, 44].

O GTR tem um efeito mais pronunciado na microestrutura cristalina. Valores de  $n$  mais perto de 3 sugerem um mecanismo de nucleação heterogéneo, seguido de um crescimento das esferulites controlado por difusão [29, 45, 46]. Este efeito do GTR pode ser verificado também para as ligas ternárias, particularmente para as ligas com EPR. Salienta-se, também, que com a incorporação de GTR nas ligas à base de EPR ocorre um aumento de  $T_c$ , comparativamente às ligas binárias de PP/EPR, o que revela o efeito nucleador do GTR.

### Cristalização não-isotérmica

As curvas DSC do PP, EPDM, EPR e das ligas binárias 70/30 são apresentadas na Figura 37. O PP usado como referência tem uma temperatura de fusão de 165.5 °C e uma cristalinidade de 47%.

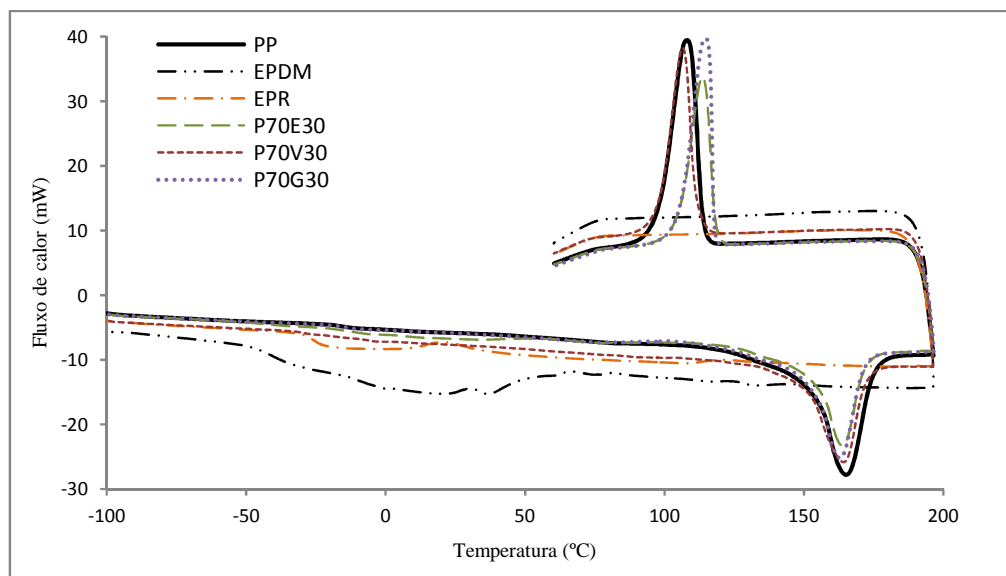


Figura 37 - Curvas DSC dos materiais de referência.

#### i) Fusão das ligas poliméricas

A curva de aquecimento obtida por DSC dá-nos informação sobre o processo de fusão das cristalites. Mudanças da forma ou da posição dos picos de fusão estão associadas à natureza das cristalites formadas durante o estágio de arrefecimento. A temperatura e entalpia de fusão (Tabela 11) foram medidas sob a área do pico de fusão [40].

Tabela 11 - Parâmetros de fusão das ligas analisadas - DSC.

Ligas	Temperatura de fusão $T_f$ (°C)	Temperatura inicial do pico de fusão $T_{fi}$ (°C)	Temperatura final do pico de fusão $T_{ff}$ (°C)	Entalpia de fusão $\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidade $X_c$ (%)	Cristalinidade corrigida $X_c^c$ (%)
P <sub>100</sub>	165,5	152,3	175,1	98,1	47,0	47,0
P <sub>70</sub> E <sub>30</sub>	163,9	154,8	171,7	73,9	35,3	47,9
P <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	164,0	153,4	173,3	52,3	25,0	50,0
P <sub>30</sub> E <sub>70</sub>	164,0	152,5	172,8	30,4	14,6	48,5
P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	162,9	153,4	171,2	87,6	41,9	59,9
P <sub>70</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	164,5	152,4	174,9	76,4	36,6	52,2
P <sub>50</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	162,6	154,6	170,5	55,0	26,3	52,6
P <sub>30</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	164,0	153,3	173,1	33,2	15,9	52,9
P <sub>70</sub> V <sub>30</sub>	164,2	152,2	171,9	66,3	31,7	45,3
P <sub>50</sub> V <sub>50</sub>	163,4	151,3	170,9	48,9	23,4	46,8
P <sub>30</sub> V <sub>70</sub>	164,0	152,6	171,5	31,3	15,5	48,0
P <sub>70</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	163,9	152,0	173,0	69,5	33,3	47,6
P <sub>50</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	163,2	151,6	171,4	56,0	26,8	53,6
P <sub>30</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	162,5	152,0	170,9	35,1	16,8	55,9

A análise das ligas binárias permite perceber o efeito do elastômero na cristalinidade (corrigida) do PP ( $X_c^c$ ). Verifica-se um aumento de 27% com a presença de GTR, e que a cristalinidade do PP não sofreu alterações significativas com a incorporação dos elastômeros. O elastômero EPDM promoveu um ligeiro aumento de  $X_c^c$ , tendo o EPR o efeito oposto.

Nas ligas ternárias, a substituição de EPR ou EPDM por GTR leva a valores mais elevados da cristalinidade, refletindo-se o efeito do GTR detetado na liga  $P_{70}G_{30}$ .

É possível observar que o PP apresenta o pico de fusão mais alto, e também o mais largo. Este resultado revela a presença de cristalites com maior espessura e perfeição, tal como a existência de uma maior diversidade de cristalites, ao nível da sua morfologia e espessura das lamelas [24]. A presença dos elastômeros e do GTR nas ligas com PP leva a uma ligeira diminuição de  $T_f$ , sendo uma indicação de alterações morfológicas, tais como cristalites com espessura lamelar mais reduzida ou com mais imperfeições. Nas ligas com o mesmo conteúdo de PP, o GTR tem o efeito mais significativo em  $T_f$ .

Todas as ligas analisadas apresentam uma redução da largura do pico de fusão (Figura 38 e Figura 39). Esta redução está normalmente associada à existência de uma maior homogeneidade na geometria das cristalites formadas [24]. Estas alterações no pico de fusão podem ser associadas a um efeito inibidor do elastômero sobre o crescimento das esferulites menos perfeitas. Esse efeito pode ser explicado pelo entrelaçamento das suas cadeias moleculares nas regiões inter e intra esferulíticas do PP [47, 48]. A presença de GTR também interfere com o processo de crescimento, levando a uma menor dispersão dimensional.

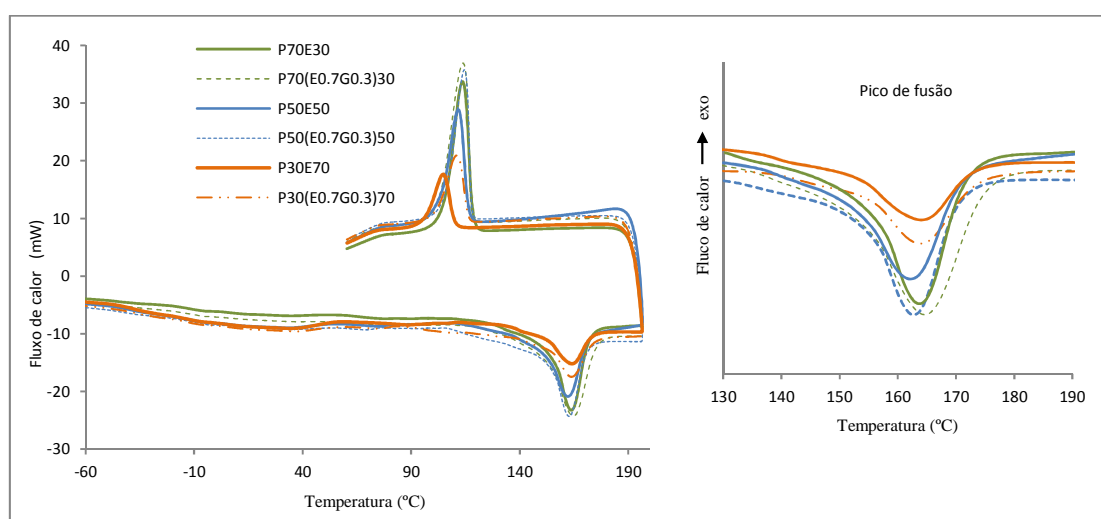


Figura 38 - Curvas DSC das ligas  $P_{x1}E_{x2}$  e  $P_{x1}(E_{y1}G_{y2})_{x2}$

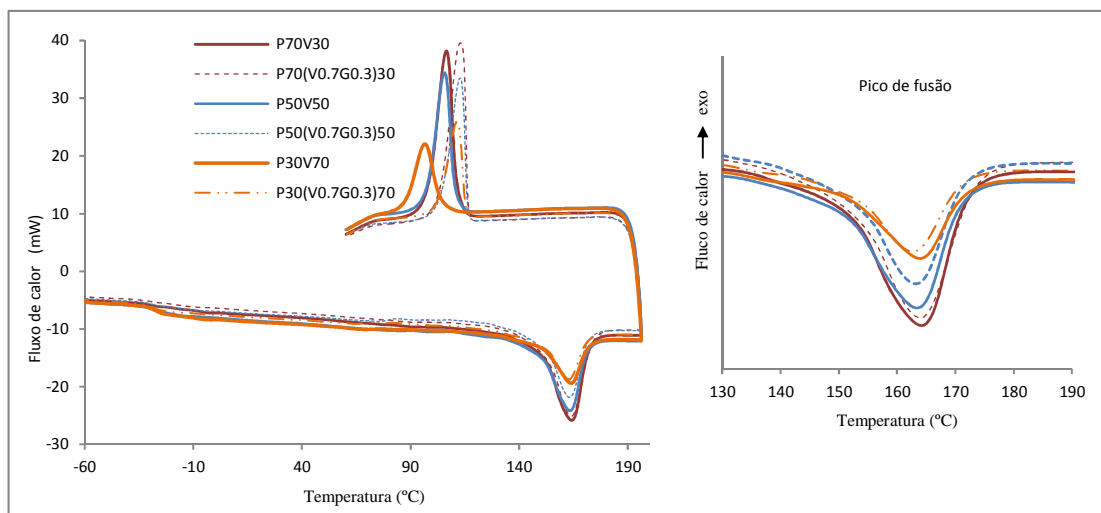


Figura 39 - Curvas DSC das ligas  $P_{x1}V_{x2}$  e  $P_{x1}(V_{y1}G_{y2})_{x2}$

### ii) Cristalização das ligas poliméricas

A curva de arrefecimento permite analisar o processo de cristalização. Mudanças na forma e posição do pico de cristalização estão associadas aos mecanismos de nucleação, às taxas de nucleação e crescimento das cristalites, assim como à sua dimensão e geometria [33]. O processo de cristalização depende dos parâmetros experimentais, como o tempo e temperatura, assim como das interações entre os materiais que compõem as ligas.

Os resultados relativos ao processo de cristalização estão listados na Tabela 12 e as curvas DSC apresentadas na Figura 40.

Tabela 12 - Parâmetros de cristalização – DSC.

Ligas	Temperatura de cristalização $T_c$ (°C)	Temperatura inicial do pico de cristalização $T_{co}$ (°C)	Temperatura final do pico de cristalização $T_{ce}$ (°C)	$T_{co}-T_c$	Taxa de nucleação $I$	Entalpia de cristalização $\Delta H_c$ (J/g)
$P_{100}$	108,1	114,5	98,0	6,5	6,8	107,6
$P_{70}E_{30}$	113,5	118,5	105,1	5,1	6,5	72,4
$P_{50}E_{50}$	110,7	116,2	101,1	5,5	4,0	57,1
$P_{30}E_{70}$	104,8	110,1	96,2	5,2	1,8	27,6
$P_{70}G_{30}$	114,7	117,9	105,7	3,2	16,2	83,9
$P_{70}(E_{0,7}G_{0,3})_{30}$	113,7	117,6	102,9	3,9	9,9	79,5
$P_{50}(E_{0,7}G_{0,3})_{50}$	114,3	117,8	105,9	3,5	8,3	59,4
$P_{30}(E_{0,7}G_{0,3})_{70}$	110,8	116,3	101,4	5,5	2,6	33,8
$P_{70}V_{30}$	106,5	111,6	98,3	5,1	6,6	79,4
$P_{50}V_{50}$	105,6	110,5	97,9	4,9	4,8	57,2
$P_{30}V_{70}$	96,7	103,8	88,0	7,1	3,5	37,8
$P_{70}(V_{0,7}G_{0,3})_{30}$	113,1	116,5	103,6	3,4	15,9	83,1
$P_{50}(V_{0,7}G_{0,3})_{50}$	112,9	116,3	104,2	3,3	10,5	64,1
$P_{30}(V_{0,7}G_{0,3})_{70}$	111,3	115,5	102,9	4,2	5,5	39,7

$I$  – taxa de nucleação (declive da reta tangente à lateral da curva de cristalização de mais alta temperatura).

A taxa de cristalização pode ser inferida pela diferença entre  $T_{co}$  e  $T_c$  [34, 49]. Valores mais pequenos revelam um aumento da taxa de cristalização. A sua análise mostra que as ligas binárias têm taxas de cristalização mais altas que o PP, sendo o GTR o material que provoca o maior efeito. A liga  $P_{70}G_{30}$  tem também a taxa de nucleação mais elevada, 137% superior à do PP. Este efeito nucleador pode também ser detetado nas ligas TPE<sup>GTR</sup> pelo aumento verificado na taxa de nucleação com a incorporação de GTR.

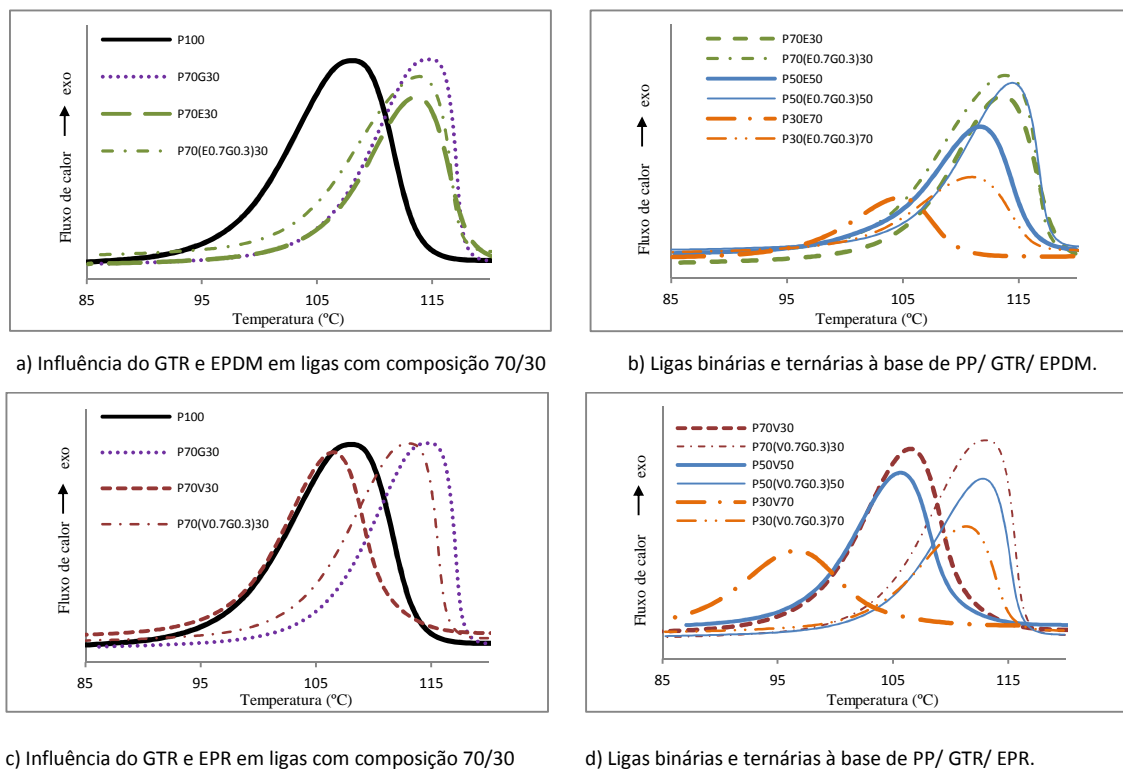


Figura 40 - Picos de cristalização obtidos por DSC em ligas binárias e ternárias.

Verifica-se, também, um aumento geral das temperaturas de cristalização ( $T_{co}$ ,  $T_c$ ) nas ligas  $P_{70}E_{30}$  e  $P_{70}G_{30}$  e um pequeno atraso na liga  $P_{70}V_{30}$ . Os valores mais altos de  $T_c$  mostram que a presença de GTR e EPDM reduz a barreira de energia livre superficial, antecipando, desta forma, a nucleação. Pelos resultados pode-se deduzir a existência de um mecanismo de nucleação heterogénea para as ligas  $P_{70}E_{30}$  e  $P_{70}G_{30}$  [19, 50]. Nas ligas com EPR a mudança de  $T_c$  para temperaturas mais baixas pode acontecer por um efeito diluidor da fase amorfa do EPR, sendo uma indicação de compatibilidade entre os materiais [25, 51]. A afinidade entre o PP e o EPR, com elevado conteúdo de propileno (> 80%), pode levar, também, à existência de monómeros de etileno parcialmente incluídos nas regiões intercristalinas das esferulites do PP, reduzindo a espessura das lamelas e, consequentemente, diminuindo  $T_c$ .

O aumento de  $T_c$  com o teor de EPDM indica um efeito nucleador deste elastômero, levando à formação de estruturas cristalinas a temperaturas mais elevadas [52-54].

Com o aumento do conteúdo de elastômero observa-se uma redução da taxa de nucleação e da temperatura de cristalização. Estes resultados podem ser explicados por uma diminuição da mobilidade das cadeias moleculares do PP, decorrente da presença de uma maior quantidade de EPR e EPDM nas ligas [25, 28, 30, 31].

As ligas ternárias apresentam  $T_{co}$  similares, resultado que se pode atribuir ao efeito do GTR.

O GTR revela ter um forte efeito no processo de cristalização, sendo os resultados obtidos característicos de um mecanismo de nucleação heterogêneo [20]. O efeito nucleador do GTR e a formação, praticamente simultânea, de um maior número de núcleos cristalinos, leva à existência de um número superior de esferulites, com taxas de crescimento similares. Como consequência, a morfologia das esferulites será mais homogênea. Devido à existência de um maior número de núcleos cristalinos em crescimento, as esferulites formadas serão também de menor dimensão, devido ao efeito de *impingement* com as esferulites vizinhas. Pode-se concluir que este processo de nucleação e crescimento leva a uma microestrutura mais pequena e a uma menor variação dimensional [55], como comprovado na largura do pico de fusão ( $T_{fe}-T_{fo}$ ).

#### *Análise microscópica*

Nas observações realizadas consegue-se detetar o efeito de *impingement* entre as cristalites em crescimento dentro do PP, Figura 41. Verifica-se, também, a existência, na liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>, de regiões cristalinas constituídas por um número superior de cristalites e de menor dimensão, quando comparadas com as regiões cristalinas observadas na amostra de PP. Este estudo comprova o efeito nucleador do GTR previsto nas análises isotérmicas e não-isotérmicas.

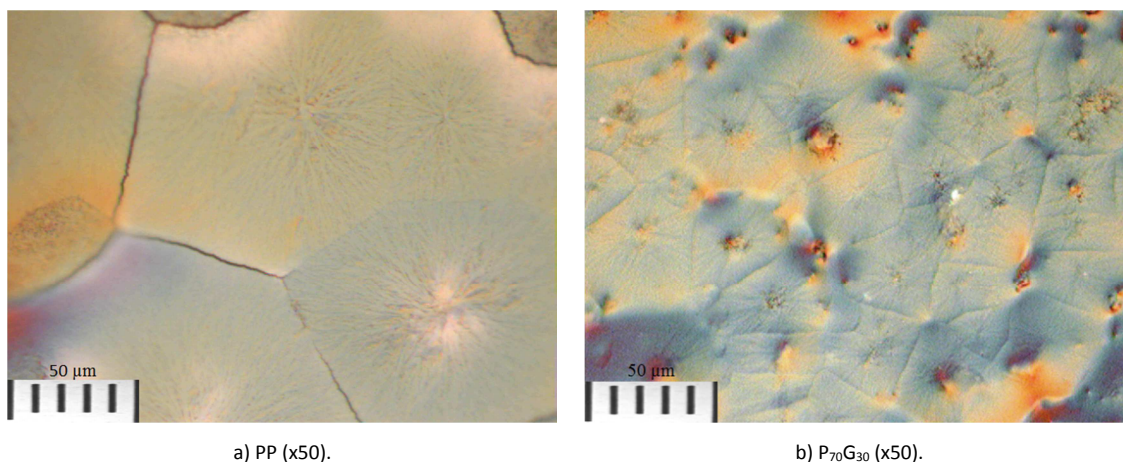


Figura 41 - Análise microscópica (microscopia ótica) do PP e da liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>.

### ***Propriedades mecânicas***

O processo de cristalização tem uma influência significativa nas propriedades mecânicas das ligas poliméricas. No estudo realizado (Capítulo 3) as ligas TPE<sup>GTR</sup> apresentam uma melhoria significativa na resistência ao impacto com a presença de EPR e EPDM e uma diminuição da tensão de cedência e módulo de Young. As ligas com menor cristalinidade ( $X_c$ ) têm, normalmente, menor tensão de cedência e módulo de Young. Esta relação foi verificada no estudo apresentado (Tabela 11), o que permite inferir que as propriedades mecânicas, no domínio elástico, estão fortemente relacionadas com os processos de cristalização.

O processo de cristalização tem também um efeito pronunciado na tenacidade das ligas. A falha pode ocorrer nas fronteiras entre as lamelas, sendo a probabilidade de falha tanto maior quanto maior for a dimensão e perfeição das esferulites [13, 56]. A resistência ao impacto é, desta forma, fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material, assim como pela dimensão e morfologia das esferulites. As ligas com menor cristalinidade, e com estruturas cristalinas com esferulites de menor dimensão e menos perfeitas poderão ter um melhor comportamento ao impacto.

Os resultados mostram uma diminuição da cristalinidade ( $X_c$ ) nas ligas TPE<sup>GTR</sup> o que beneficia a sua resistência ao impacto. Este resultado da cristalinidade deve-se, contudo, ao menor conteúdo de PP das ligas, pelo que os efeitos particulares de cada material devem ser considerados nesta análise através da cristalinidade corrigida ( $X_c^c$ ).

No caso particular das partículas de GTR, a morfologia e dimensão das esferulites formadas com a sua presença poderão favorecer o aumento da tenacidade das ligas. Este efeito é, contudo, contrabalançado pelo aumento de  $X_c^c$ . A sua natureza vulcanizada, e a falta de compatibilidade com o PP, sobrepõem-se ao efeito da estrutura cristalina.

O elastómero EPDM, possuindo um ligeiro efeito nucleador, poderá permitir o desenvolvimento de uma estrutura cristalina dentro do PP favorável ao aumento da tenacidade. Este efeito é também contrabalançado, apesar de o ser de uma forma mais ligeira, pelo aumento de  $X_c^c$ .

O elastómero EPR tem uma influência pouco significativa no processo de cristalização, o que faz com que a tenacidade das ligas binárias e ternárias seja praticamente apenas condicionada pelos fatores anteriormente referidos no Capítulo 2.

#### 4.2.4 Conclusões

O estudo do processo de cristalização em ligas TPE<sup>GTR</sup> revela um forte efeito das partículas de GTR na cinética de cristalização do PP. O elastômero EPDM mostra apenas um ligeiro efeito, enquanto o EPR não mostra efeito significativo.

Nas ligas à base de GTR, as análises DSC, isotérmicas e não-isotérmicas, permitem identificar um mecanismo de nucleação predominantemente heterogéneo. A diminuição de  $\tau_{1/2}$  e um aumento de  $k$  indicam um aumento significativo da taxa de cristalização global. O valor do expoente  $n$  (aproximadamente 3) confirma o mecanismo heterogéneo e indicia um crescimento esferulítico tridimensional. Na análise não-isotérmica as ligas TPE<sup>GTR</sup> revelam uma cristalinidade mais elevada, comprovando-se o efeito do GTR detetado na análise isotérmica.

O efeito diferenciado dos elastômeros no processo de cristalização das ligas TPE<sup>GTR</sup> pode ser explicado pela compatibilidade entre o PP e o EPR.

Um aumento do conteúdo de EPDM e EPR leva a uma diminuição da temperatura de cristalização e da taxa de nucleação. Acima de determinado valor, as cadeias moleculares dos elastômeros podem conseguir incluir-se dentro dos limites esferulíticos do PP, interferindo com a sua nucleação e crescimento.

Os resultados obtidos neste estudo contribuem para explicar o comportamento mecânico das ligas TPE<sup>GTR</sup>. São, contudo, apenas um dos vetores de análise, não se podendo dissociar dos fatores anteriormente descritos, como a natureza dos materiais, a sua compatibilidade e a morfologia das ligas.



### 4.3 Referências

1. Zheng, R., Tanner, R.I., and Fan, X.J., Injection Molding: Integration of Theory and Modeling Methods 2011: Springer-Verlag.
2. Polypropylene. 1. Structure and morphology, ed. J. Karger-Kocsis. Vol. 1. 1995, Springer.
3. Zhou, H., Computer Modeling for Injection Molding: Simulation, Optimization, and Control, 2012: John Wiley & Sons.
4. McCrum, N.G., Buckley, C.P., and Bucknall, C.B., Principles of Polymer Engineering 1997: Oxford University Press.
5. Armitstead, K., Goldbeck-Wood, G., and Keller, A., Polymer crystallization theories in Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties, K. Armitstead, Editor 1992, Springer Berlin Heidelberg.
6. Schonherr, H., Snetivy, D., and Vancso, G.J., A nanoscopic view at the spherulitic morphology of isotactic polypropylene by atomic force microscopy Polymer Bulletin., 1993. 30(5): p. 567-574.
7. Mitchell, B.S., An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers 2004: John Wiley & Sons.
8. Varga, J., Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene, in Polypropylene: Structure, blends and composites, K.-K. J., Editor 1995, Chapman and Hall. p. 56–115.
9. Ward, I.M., Structure and Properties of Oriented Polymers, ed. I.M. Ward, 1997: Springer Science & Business Media.
10. Hoffman, J.D., Davis, G., and Lauritzen, J.L., Treatise on Solid State Chemistry. Vol. 3, 1976: Plenum Press.
11. Mandelkern, L., Crystallization of Polymers. Vol. 2, 2004: McGraw-Hill. 141-227.
12. Young, R.J. and Lovell, P.A., Introduction to Polymers, 2011: CRC Press.
13. Perkins, W.G., Polymer toughness and impact resistance. Polymer Engineering & Science, 1999. 39(12): p. 2445-2460.
14. Lustiger, A., Marzinsky, C.N., and Mueller, R.R., Spherulite boundary strengthening concept for toughening polypropylene. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998. 36(12): p. 2047-2056.
15. Way, J.L., Atkinson, J.R., and Nutting, J., The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene. Journal of Materials Science, 1974. 9(2): p. 293-299.
16. Gahleitner, M., Wolfschwenger, J., Bachner, C., Bernreitner, K., and Neißl, W., Crystallinity and mechanical properties of PP-homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation. Journal of Applied Polymer Science, 1996. 61(4): p. 649-657.
17. Avrami M., Kinetics of Phase Change. I. General Theory. Journal of Chemical Physics, 1939. 7(12): p. 1103–1112.
18. Jang, G.-S., Jo, N.-J., Cho, W.-J., and Ha, C.-S., Isothermal crystallization behavior and properties of polypropylene/EPR blends nucleated with sodium benzoate. Journal of Applied Polymer Science, 2002. 83(1): p. 201-211.
19. Massa, M.V., Carvalho, J.L., and Dalnoki-Veressa, K., Direct visualisation of homogeneous and heterogeneous crystallisation in an ensemble of confined domains of poly(ethylene oxide). The European Physical Journal. E, Soft Matter, 2003. 12: p. 111-7.
20. Seo, Y., Kim, J., Kim, K.U., and Kim, Y.C., Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. Polymer, 2000. 41(7): p. 2639-2646.
21. Srinivas, S., Babu, J.R., Riffle, J.S., and Wilkes, G.L., Kinetics of isothermal and nonisothermal crystallization of novel poly(arylene ether ether sulfide)s. Polymer Engineering & Science, 1997. 37(3): p. 497-510.
22. Gottfried W. Ehrenstein, G.R., Pia Trawiel, Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice, 2004: Hanser Gardner Publications.
23. Muthukumar, M., Nucleation in Polymer Crystallization, in Advances in Chemical Physics, 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-63.
24. Ehrenstein, W.G., Riedel, G., and Trawiel, P., Thermal Analysis of Plastics, 2004: Hanser Gardner Publications.

25. Yokoyama, Y. and Ricco, T., Crystallization and morphology of reactor-made blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. 66(6): p. 1007-1014.
26. Van der Wal, A., Mulder, J.J., Oderkerk, J., and Gaymans, R.J., Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour. *Polymer*, 1998. 39(26): p. 6781-6787.
27. Stelescu, M., Airinei, A., Grigoras, C., and Niculescu-Aron, I.-G., Use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in the Characterization of EPDM/PP Blends. *International Journal of Thermophysics*, 2010. 31(11): p. 2264-2274.
28. Martuscelli, E., Silvestre, C., and Abate, G., Morphology, crystallization and melting behaviour of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene copolymers and polyisobutylene. *Polymer*, 1982. 23: p. 229-237.
29. Lopez Manchado, M.A., Biagiotti, J., Torre, L., and Kenny, J.M., Polypropylene Crystallization in an ethylene-propylene-diene rubber matrix. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000. 61(2): p. 437-450.
30. Greco R., Mancarella C., Martuscelli E., Ragosta G., and Jinghua Y., Polyolefin blends: 2. Effect of EPM composition on structure, morphology and mechanical properties of iPP/EPR alloys. *Polymer*, 1987. 28: p. 1929-1936.
31. D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G., and Ghisellini, R., Thermoplastic elastomers from iPP/EPR blends: Crystallization and phase structure development. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. 53(4): p. 387-404.
32. Da Silva, A.L.N., Rocha, M.C.G., Lopes, L., Chagas, B.S., and Coutinho, F.M.B., The effect of addition of different elastomers upon the crystalline nature of PP. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. 81(14): p. 3530-3537.
33. Choudhary, V., Varma, H.S., and Varma, I.K., Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends. 1. *Polymer*, 1991. 32(14): p. 2534-2540.
34. Chen, J., Cao, Y., and Li, H., The effect of propylene-ethylene copolymers with different comonomer content on melting and crystallization behavior of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 116(2): p. 1172-1183.
35. Brostow, W., D'Souza, N.A., Galina, H., and Ramamurthy, A.C., Nonisothermal thermophysical evaluation of a polypropylene + ethylene propylene diene (EPDM) blend. *Polymer Engineering & Science*, 1996. 36(8): p. 1101-1106.
36. Costa, H.M., Ramos, V.D., and Rocha, M.C.G., Analysis of thermal properties and impact strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM mixtures in single screw extruder. *Polymer Testing*, 2006. 25(4): p. 498-503.
37. Choudhury, N.R.B., S. N., Effect of compatibilisation on mechanical and rheological properties of ground rubber tyre-polyethylene blends. . *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*. , 1996. 25(9): p. 448-457.
38. Wiessner S, W.U., Zichner M, Michael H, Heinrich G. Effects of interface reactions in compatibilised rubber powder-polypropylene-TPEs. in *Polymer Processing Society*. 2005. Leipzig.
39. Silva, L.P., Rocha, J.S., Pacheco, E.B.V., Bouças, T.A.O., and Furtado, C.R.G., Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene and Regenerated Tire-Rubber Blends. *International Journal of Polymeric Materials*, 2008. 57(6): p. 555-568.
40. Costa, H.M. and Ramos, V.D., Analysis of thermal properties and rheological behavior of LLDPE/EPDM and LLDPE/EPDM/SRT mixtures. *Polymer Testing*, 2008. 27(1): p. 27-34.
41. Kang, J., Li, J., Chen, S., Peng, H., Wang, B., Cao, Y., Li, H., Chen, J., Gai, J., Yang, F., and Xiang, M., Investigation of the crystallization behavior of isotactic polypropylene polymerized with different Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 129(5): p. 2663-2670.
42. Painter, P.C. and Coleman, M.M., *Essentials of Polymer Science and Engineering* 2008: DEStech Publications.
43. Mandelkern, L., *Crystallization of polymers: Kinetics and mechanisms*. Vol. 2. 2004: Cambridge University Press.
44. Naffakh, M., Martin, Z., Marco, C., Gomez, M.A., and Jiménez, I., Isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene with inorganic fullerene-like WS<sub>2</sub> nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 2008. 472(1&2): p. 11-16.
45. Zhang, Y.-F. and Xin, Z., Isothermal crystallization behaviors of isotactic polypropylene nucleated with  $\alpha/\beta$  compounding nucleating agents. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007. 45(5): p. 590-596.
46. Cho, K., Li, F., and Choi, J., Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends. *Polymer*, 1999. 40(7): p. 1719-1729.
47. Zysk, T., Zhao, S., G., and Ehrenstein, G., W., *Struktur und Eigenschaften von elastomermodifizierten Thermoplasten*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1992. 45.

48. Grigoryeva, O., Fainleib, A., Tolstov, A., Pissis, P., Spanoudaki, A., Vatalis, A., and Delides, C., Thermal analysis of thermoplastic elastomers based on recycled polyethylenes and ground tyre rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. 86(1): p. 229-233.
49. Choudhary, V., Varma, H.S., and Varma, I.K., Effects of EPDM rubber on crystallization behaviour and morphology of iPP/HDPE blend. *Journal of Thermal Analysis*, 1987. 32(2): p. 579-593.
50. Martuscelli E., Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal behavior of binary polymer/polymer blends. *Polymer Engineering & Science*, 1984. 24(8): p. 563-586.
51. Li, Y., Xu, J.T., Dong, Q., Wang, X.-P., Fu, Z.-S., and Fan, Z.-Q., Effect of Microstructure of EPR on Crystallization and Morphology of PP/EPR Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2008. 47(12): p. 1242-1249.
52. Martuscelli E., Silvestre C., and Bianchi L., Properties of thin films of isotactic polypropylene blended with polyisobutylene and ethylene-propylene-diene terpolymer rubbers. *Polymer*, 1983. 24: p. 1458-1467.
53. Silva, A.L.N., Tavares, M.I.B., Politano, D.P., Coutinho, F.M.B., and Rocha, M.C.G., Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. 66(10): p. 2005-2014.
54. Wenig, W. and Asresahegn, M., The influence of rubber-matrix interfaces on the crystallization kinetics of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM). *Polymer Engineering & Science*, 1993. 33(14): p. 877-888.
55. Purnima, D., Maiti, S.N., and Gupta, A.K., Interfacial adhesion through maleic anhydride grafting of EPDM in PP/EPDM blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 102(6): p. 5528-5532.
56. Wang, K., Wu, J., Ye, L., and Zeng, H., Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003. 34(12): p. 1199-1205.

---

## 5 Reologia de ligas TPE<sup>GTR</sup>

Neste capítulo é apresentado o estudo do comportamento reológico das ligas TPE<sup>GTR</sup> por reometria capilar. Este estudo tem por objetivo contribuir para a processabilidade destas ligas pelo processo de moldação por injeção. O modelo de Cross-WLF foi selecionado para prever o comportamento reológico destas ligas com base nos dados obtidos experimentalmente e para se proceder à simulação da fase de injeção, recorrendo a um software comercial. O estudo mostra que todas as ligas analisadas apresentam um comportamento reo-fluidificante e que o modelo de Cross-WLF permite simular o comportamento reológico destas ligas. A incorporação de GTR no PP promove um aumento da viscosidade das ligas, tendo a EPR um comportamento reológico similar ao do PP e a EPDM um comportamento reo-fluidificante pronunciado. A simulação da fase de injeção, com os parâmetros obtidos do modelo de Cross-WLF, permite validar o estudo reológico desenvolvido e prosseguir para o processamento e a industrialização das ligas TPE<sup>GTR</sup> pelo processo de moldação de injeção.

*Nota prévia: Muito do que consta na secção 5.4 encontra-se publicado em:*

Lima, P., Magalhães da Silva, S. P. Oliveira J., Costa V. (2015), Rheological properties of ground tyre rubber based thermoplastic elastomeric blends, Polymer Testing, 45, p 58-67, doi: 10.1016/j.polymertesting. 2015.05.006.

### 5.1 Introdução

A maior parte dos estudos de ligas TPE<sup>GTR</sup> tem-se focado nas suas propriedades mecânicas e poucos são os estudos que se têm centrado na sua processabilidade, requisito fundamental para o desenvolvimento de ligas para a indústria de moldação por injeção.

O estudo da reologia de ligas TPE<sup>GTR</sup> é essencial para assegurar a viabilidade da estratégia de reciclagem de GTR pelo processo de moldação por injeção. Sendo um processo de produção de larga escala, a formulação de uma liga com características apropriadas para esta tecnologia permitirá realizar a reciclagem de grandes quantidades deste material, e potenciar a sua utilização em novas áreas e em produtos de maior valor acrescentado.

A natureza dos materiais utilizados e a sua compatibilidade, assim como as suas características reológicas, são determinantes para o sucesso da formulação de uma liga TPE à base de GTR. O estudo dos materiais constituintes das ligas e de diferentes composições permite compreender a inter-relação entre materiais e, dessa forma, desenvolver ligas com características reológicas adequadas à produção. A simulação numérica dos processos de fabrico é uma ferramenta

importante neste processo de desenvolvimento, permitindo assegurar a obtenção de produtos de elevada qualidade e a produtividade do processo.

O estudo apresentado neste capítulo tem por objetivo analisar o comportamento reológico de ligas TPE<sup>GTR</sup>, complementando os estudos relativos às propriedades mecânicas e da cinética de cristalização destas ligas. Na primeira parte deste capítulo são descritos os princípios e métodos aplicados no estudo reológico de materiais poliméricos. Na segunda parte são apresentados os estudos reológicos realizados de ligas TPE<sup>GTR</sup>. O estudo relativo à simulação do processamento de ligas TPE<sup>GTR</sup> por moldação por injeção é apresentado na terceira parte do capítulo.

## 5.2 Reologia de polímeros

A reologia é a ciência que estuda a deformação e escoamento da matéria [1-5]. A sua aplicação no processamento de polímeros permite compreender e quantificar os fenómenos que ocorrem nos materiais sob o efeito de diferentes parâmetros de fabrico, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais com propriedades reológicas adequadas às tecnologias de produção, assim como o desenvolvimento de produtos e ferramentas de fabrico adequados ao material a processar.

### 5.2.1 Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos

Os polímeros quando fundidos apresentam um comportamento viscoelástico, com propriedades intermédias entre materiais com comportamento puramente viscoso e puramente elástico.

A deformação de fluídos viscosos puros é dependente do tempo. Este tipo de comportamento regulado pela lei de Newton estabelece o valor da tensão de corte em função da viscosidade ( $\eta$ ) e da taxa de deformação ao corte ( $\dot{\gamma}$ ):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (10)$$

A viscosidade destes fluidos Newtonianos é uma característica do material e independente da taxa de deformação. Nos materiais com comportamento puramente viscoso toda a energia é dissipada durante a sua deformação, o que significa que após a remoção da tensão a deformação não é recuperável.

Os materiais completamente elásticos são caracterizados pela lei de Hooke, que define o valor da tensão de corte elástica ( $\tau_e$ ) em função do módulo de distorção de corte ( $G$ ) e da deformação de corte ( $\gamma$ ):

$$\tau_e = G\gamma \quad (11)$$

Nestes materiais elásticos a energia é armazenada no material durante a sua deformação. O material retorna à configuração existente no estado de equilíbrio após a remoção da tensão responsável pela deformação.

### **5.2.2 Comportamento viscoelástico**

Os materiais com características viscoelásticas caracterizam-se por apresentarem uma deformação parcialmente reversível e por um comportamento tensão-deformação dependente do tempo. Por não terem uma viscosidade constante, mas antes dependente da taxa de deformação, o comportamento destes materiais é designado por não-Newtoniano. Este comportamento reológico, relativamente complexo, explica-se pela natureza da estrutura molecular desses materiais e pelas interações entre as suas cadeias moleculares. As zonas de entrelaçamento existentes nas macromoléculas constituem-se como uniões flexíveis, que podem desaparecer sob determinadas condições, quer estruturais (massa molecular, distribuição da massa molecular, etc.) quer processuais (temperatura, taxas de corte, etc.). Sob a aplicação de uma tensão de corte estas uniões favorecem o alinhamento das cadeias moleculares. Após remoção da tensão responsável pela sua deformação as cadeias moleculares tendem a retornar, através de um movimento Browniano de rotação e translação, a um estado de equilíbrio termodinâmico (forma de novelo) referente a um estado de energia mínimo [6]. A recuperação da configuração molecular depende da massa molecular e da sua distribuição, ocorrendo um período de tempo após a remoção da tensão responsável pela deformação, denominado por tempo de relaxação.

O movimento Browniano é o resultado de um conjunto de movimentos característicos das cadeias moleculares que levam a um comportamento elástico dos polímeros no estado fundido: rotação de moléculas em torno da cadeia principal, e translação das cadeias. As moléculas possuem, também, um movimento sinuoso de difusão entre os emaranhados de cadeias poliméricas, designado por reptação.

### **5.2.3 Comportamento reo-fluidificante**

O comportamento reo-fluidificante (pseudoplástico) é um comportamento reológico característico dos materiais poliméricos utilizados em tecnologias de moldação por injeção. Estes materiais apresentam uma variação da viscosidade em função da taxa de deformação [5, 7].

Na Figura 42 é possível observar o comportamento de um fluido reo-fluidificante em função da taxa de deformação. Este comportamento pode ser explicado pela orientação e desentrelaçamento das cadeias moleculares sob a ação de uma taxa de deformação.

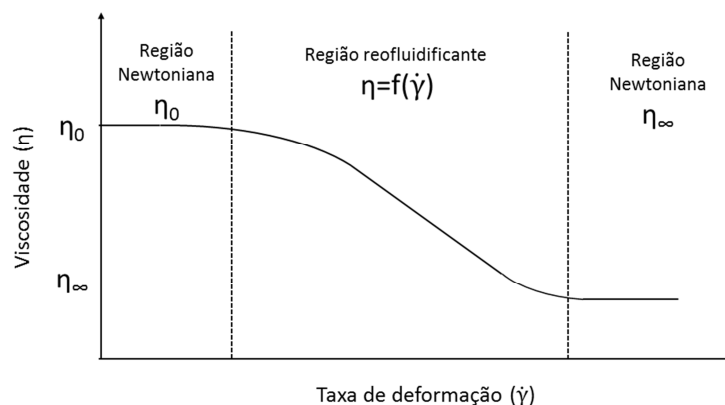


Figura 42 - Curva da viscosidade em função da taxa de deformação para um fluido reo-fluidificante, (adaptado de [5]).

Quando a taxa de deformação é muito baixa as moléculas têm tempo para relaxar através do movimento Browniano, mantendo-se a estrutura do polímero inalterada. Durante o escoamento um determinado número de moléculas é orientado, por efeito de corte, na direção do fluxo, desentrelaçando-se durante esse processo. Como consequência, a viscosidade decresce. Contudo, para baixas taxas de deformação algumas das moléculas que já estavam orientadas e desentrelaçadas têm as condições necessárias para voltar à sua configuração inicial e para formar novos entrelaçamentos, resultando num aumento da viscosidade. A sobreposição destes dois fenômenos leva a que não se verifiquem alterações significativas na viscosidade, mantendo-se num valor correspondente à viscosidade obtida para uma taxa zero de deformação ao corte ( $\eta_0$ ).

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \quad (12)$$

Com o aumento da taxa de deformação, o número de desentrelaçamentos torna-se superior ao número de novos entrelaçamentos, observando-se uma diminuição da viscosidade. Isto significa que a deformação excedeu o limite linear do comportamento viscoelástico, passando para uma região não-linear, com o valor da viscosidade dependente da taxa de corte  $\eta = f(\dot{\gamma})$ .

Quando todas as moléculas estão significativamente orientadas e desentrelaçadas, a resistência ao escoamento é reduzida ao mínimo. O valor de viscosidade corresponde à fricção entre as moléculas individuais deslizando entre si, atingindo-se um valor de viscosidade assintótica para taxas de deformação elevadas ( $\eta_\infty$ ).

A utilização de materiais com comportamento reo-fluidificante é importante do ponto de vista tecnológico, já que a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação diminui o valor de pressão necessária para enchimento e, por consequência, menos energia é despendida no processamento.

### **Efeito da estrutura molecular**

A massa molecular e a distribuição da massa molecular influenciam o valor da viscosidade e o comportamento elástico. Quanto maior for a dimensão das macromoléculas mais elevada será a massa molecular média e maior a probabilidade de ocorrência de entrelaçamentos com outras cadeias moleculares. Por este motivo, a resistência ao escoamento aumenta para baixas taxas de deformação ao corte. Um maior número de entrelaçamentos favorece, contudo, para altas taxas de deformação, a orientação do polímero, promovendo a passagem mais rápida (a menor taxa de deformação) para um regime não-Newtoniano. Os polímeros com massas moleculares mais reduzidas apresentam, pelo menor número de entrelaçamentos, um maior regime Newtoniano [1].

Para polímeros com a mesma massa molecular, os que apresentarem maior distribuição da massa molecular apresentam normalmente uma menor viscosidade. As cadeias mais curtas parecem ter aqui um efeito lubrificante durante o escoamento. A distribuição das massas moleculares influencia também a transição para o regime reo-fluidificante. Quanto maior o seu valor mais rápida será a passagem para esse regime. Esta característica facilita o processamento, sendo particularmente relevante no desenvolvimento e seleção de materiais para o processo de moldação por injeção [8].

As ramificações moleculares dentro da cadeia molecular influenciam também a viscosidade do polímero, nomeadamente o seu número, comprimento e rigidez. Ramificações mais longas favorecem a ocorrência de entrelaçamentos e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade.

### **Efeito da temperatura nas propriedades viscoelásticas**

O movimento Browniano de uma cadeia molecular é condicionado pelas moléculas a ela adjacentes. As restrições devem-se não só à presença de entrelaçamentos entre as moléculas mas também à ausência de espaço suficiente para as moléculas se movimentarem livremente, sem interagirem umas com as outras. A subida da temperatura promove o aumento dos movimentos das cadeias moleculares, o que leva ao aumento do volume livre à volta das macromoléculas. Com o incremento do volume livre existe uma diminuição da resistência ao escoamento, o que se traduz numa diminuição da viscosidade. Temperaturas mais elevadas promovem também um aumento do número de interações entre diferentes cadeias moleculares. Como consequência, existe um aumento da velocidade de formação e separação de entrelaçamentos.

O efeito da temperatura nas propriedades viscoelásticas está fortemente relacionado com a estrutura molecular das cadeias poliméricas. Quanto mais complexa a estrutura molecular maior será o efeito da temperatura, já que maiores serão as alterações relativas no volume livre disponível [7].



A alteração da viscosidade deve ser analisada não só sob o efeito da temperatura mas também com a taxa de deformação. Verifica-se, normalmente, que o efeito da temperatura é superior para baixas taxas de deformação. Com o aumento da taxa de deformação, o efeito dos entrelaçamentos na viscosidade tende a sobrepor-se ao efeito da temperatura.

### Efeito da pressão nas propriedades viscoelásticas.

A pressão também influencia a viscosidade, mas em menor proporção que a massa molecular ou a temperatura. Com o aumento da pressão o volume livre diminui, o que leva a uma maior interação entre as cadeias moleculares e, por consequência, a um aumento da viscosidade. Um aumento da pressão em processos industriais como a moldação por injeção, com valores característicos entre os 80 a 120 MPa, pode não ter, contudo, um efeito significativo no valor da viscosidade. Este comportamento pode ser explicado pelo facto de o aumento da pressão levar também ao incremento do atrito viscoso entre as cadeias moleculares. Durante o processo de injeção este efeito promove um aumento local da temperatura e, consequentemente, uma redução da viscosidade, minimizando o efeito do aumento da pressão na viscosidade.

#### 5.2.4 Fluxo de fluidos não-Newtonianos

O escoamento de fluidos não-Newtonianos pode ser estudado considerando dois tipos de fluxo: fluxo de corte e fluxo extensional [1, 2].

#### Fluxo de corte

O fluido sob a ação do efeito de corte apresenta um escoamento uniforme em que cada elemento do fluido, situado na mesma linha de fluxo, sofre a mesma deformação e a distância entre eles permanece inalterada (Figura 43). A deformação pode ocorrer por efeito de corte induzido entre duas placas, com uma movendo-se relativamente à outra que se mantém estacionária (escoamento de Couette), também denominado por fluxo de arrasto.

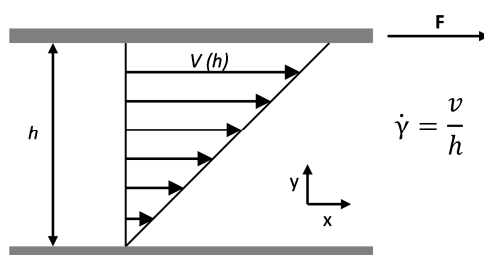


Figura 43 - Fluxo de corte.

A deformação por ação das tensões de corte pode também ocorrer através da indução de um gradiente de pressão num canal fechado, normalmente circular (escoamento de Poiseuille), também designado por fluxo de pressão. Neste tipo de escoamento o comportamento dos elementos do fluido pode ser descrito como telescópico, com a velocidade a atingir o valor mais elevado na linha de centro do canal, sendo nula nas paredes, assumindo a inexistência de escorregamento entre o fluido e as paredes do canal (Figura 44). Consequentemente, a taxa de deformação ao corte é máxima nas paredes do canal e nula na linha de centro.

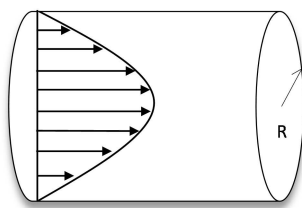


Figura 44 - Escoamento de Poiseuille.

### Fluxo extensional

Sob a ação das tensões normais, o fluido apresenta uma deformação extensional responsável pelo seu alongamento ao longo das linhas de fluxo, alterando-se a distância entre elementos do fluxo. Este tipo de escoamento pode ser *uniaxial* (deformação e tensão resultante na direção do eixo de simetria), *biaxial* (deformação na direção radial ao fluxo, devido à compressão na direção do eixo de simetria) e *planar* (velocidade zero numa das direções Cartesianas) (Figura 45).

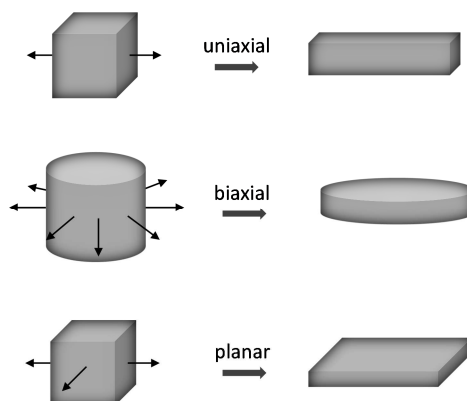


Figura 45 - Fluxo extensional.

### 5.2.5 Fluxo de polímeros

No processo de desenvolvimento de novos produtos e ferramentas de produção, assim como na definição de parâmetros de processamento, é fundamental conhecer o tipo de fluxo e a variação de propriedades exibido pelos polímeros sob determinadas condições de processamento.

No processo de moldação por injeção é necessário plasticizar e homogeneizar os grânulos do material antes de se proceder ao enchimento do molde. Nesta fase, o polímero deforma-se sob o efeito de um fluxo de corte induzido por um fuso em rotação dentro de uma câmara cilíndrica aquecida. Durante a fase de enchimento de um molde o fluxo do polímero avança, induzido por uma pressão de injeção para dentro da zona moldante. O fluxo assume uma configuração padrão “fluxo em fonte”, devido à orientação do material na frente do fluxo e ao efeito do arrefecimento das paredes do molde, formando a primeira camada solidificada (Figura 46). O material fundido continua a fluir na parte central do canal sob o efeito de corte, constrangido pelo estreitamento da secção, registando-se uma velocidade superior à verificada na frente de fluxo. A mudança de direção do polímero na frente do fluxo para as paredes do molde provoca um efeito extensional nas moléculas [9, 10].

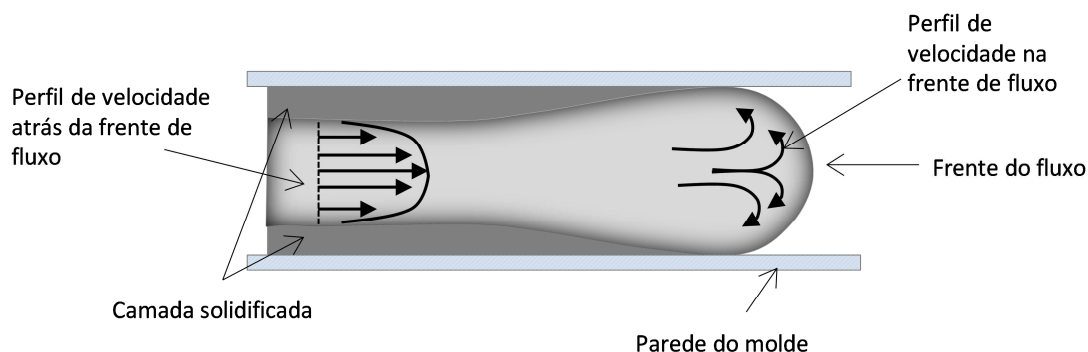


Figura 46 - Fluxo em fonte (adaptado de [10]).

O fluxo por efeito de corte é dominante no enchimento da cavidade do molde. O efeito extensional verifica-se principalmente com mudanças bruscas de secção da geometria de moldação, no ataque de injeção, e também na frente de fluxo.

### 5.3 Modelação do comportamento reológico

O desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de descrever o fluxo de fluidos não-Newtonianos é essencial para se poder prever o efeito dos parâmetros de processamento no comportamento reológico dos polímeros. Vários modelos foram desenvolvidos para esse efeito, incluindo os modelos de Ostwald, Ellis, Cross e Carreau. Estes modelos relacionam a viscosidade com outros parâmetros, como a temperatura, taxa de deformação ao corte e pressão [11].

#### 5.3.1 Modelos reológicos

Descrevem-se a seguir os modelos referenciados e utilizados neste estudo.

##### Modelo de Ostwald (lei da potência)

Este modelo define uma relação de tipo potência entre a tensão de corte e a taxa de deformação de corte conseguindo representar o comportamento do polímero para altas taxas de deformação.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (13)$$

Com  $k$  o índice de consistência e  $n$  o índice de comportamento do fluido. O índice  $n$  permite obter informação sobre o comportamento do polímero:

$n < 1$  - Comportamento reo-fluidificante (pseudoplástico): a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação.

$n = 1$  - Comportamento Newtoniano.

$n > 1$  - Comportamento reo-espessante (dilatante): a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de deformação.

A principal limitação da aplicação deste modelo ocorre para baixas taxas de deformação, não sendo capaz de prever a viscosidade para  $\dot{\gamma}_0$ . Na fase de injeção, caracterizada por elevadas taxas de deformação, este modelo poderá ser utilizado dada a sua simplicidade.

##### Modelo de Cross-WLF

Este modelo é bastante utilizado nas simulações do processo de moldação por injeção, fornecendo uma boa aproximação ao comportamento real de um material termoplástico, durante a fase de injeção e compactação do processo de moldação por injeção [12].

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0}{\tau^* \dot{\gamma}}\right)^{(1-n)}} \quad (14)$$

$\tau^*$  (Pa) - a tensão de corte na transição entre o regime Newtoniano e o regime reo-fluidificante.

Com a viscosidade do material para taxas de deformação zero a ser determinada pela expressão de Williams–Landel–Ferry (WLF) [13]:

$$\eta_0 = D_1 \cdot e^{\frac{-A_1(T-\tilde{T})}{A_2+(T-\tilde{T})}} \quad \text{se } T \geq \tilde{T} \quad (15)$$

com:

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 \cdot p$$

$$\tilde{T} = D_2 + D_3 \cdot p$$

sendo  $\tilde{T}$ (K) a temperatura de transição do material, dependente da pressão.  $D_2$  (K) é a constante do modelo relacionada com a temperatura de transição do material à pressão atmosférica, e  $D_3$  (K/Pa) a constante do modelo que simboliza a variação de temperatura do material em função da pressão.  $D_1$  (Pa.s) é a constante do modelo que mostra a viscosidade do material sob taxa de deformação zero, à temperatura de transição e pressão atmosférica.  $A_1$  é a constante do modelo que mostra o efeito da dependência da temperatura da transição sob taxa de deformação de corte zero.  $\tilde{A}_2$  (K) é o parâmetro WLF, dependente do tipo de material.

### 5.3.2 Análises reológicas

Os ensaios reológicos podem ser usados para analisar o comportamento de materiais no regime viscoelástico linear e não-linear. A análise no regime linear, para baixas taxas de deformação, permite caracterizar propriedades estruturais dos polímeros, como a massa molecular, distribuição da massa molecular, viscosidade e elasticidade. O estudo reológico no regime não-linear permite obter dados relevantes do comportamento dos materiais sob condições características de vários processos de transformação, como a extrusão e a moldação por injeção [1, 2].

As técnicas experimentais para medição da deformação por efeito de corte podem ser divididas em reometria de corte por fluxo de arrasto e reometria de corte por fluxo de pressão.

#### Reómetros rotacionais:

São utilizados para caracterizar reologicamente os materiais através de uma deformação induzida por fluxo de arrasto. Permitem determinar parâmetros reológicos em regimes estacionários e oscilatórios, sob diferentes temperaturas. Estes reómetros apresentam diferentes geometrias no sistema de medição: cone-prato, pratos paralelos e cilindros coaxiais. O material ocupa um espaço compreendido entre os dois elementos, sendo a deformação obtida pela rotação de um dos elementos em torno do outro elemento fixo. A baixa taxa de deformação destes equipamentos, na gama dos  $10 \text{ s}^{-1}$ , é uma limitação quando se pretende analisar o comportamento dos materiais para taxas mais elevadas. O valor máximo do binário poderá limitar a análise de materiais com alta densidade de reticulação (borrachas) e o comportamento de materiais a baixas temperaturas [3].

### Reômetros capilares:

São utilizados para caracterizar reologicamente os materiais em fluxos induzidos por pressão. São muito utilizados no estudo do processamento de materiais por moldação por injeção, dada a possibilidade de obtenção de taxas de deformação equivalentes às do processo real, bastante superiores às obtidas com os reômetros rotacionais. As gamas típicas de valores das taxas de deformação ( $s^{-1}$ ) associadas às tecnologias de processamento são: extrusão ( $10^2$ - $10^3 s^{-1}$ ), moldação por injeção ( $10^3$ - $10^4 s^{-1}$ ) e moldação por compressão ( $1$ - $10 s^{-1}$ ).

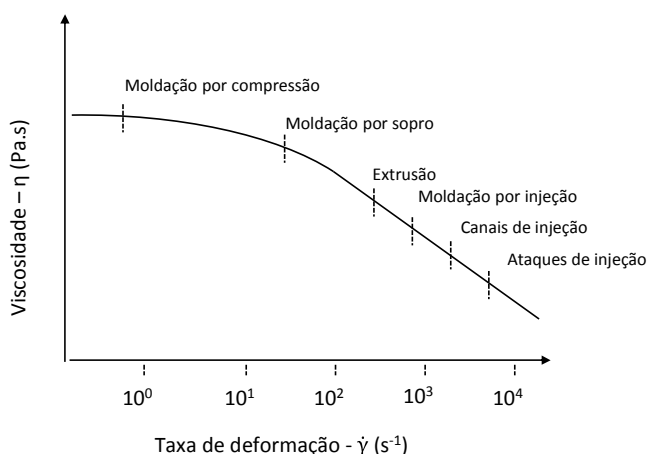


Figura 47 - Taxas de deformação características de várias tecnologias de fabrico, adaptado de [14].

Num reómetro capilar o material em forma de grânulos é colocado num cilindro pré-aquecido. Quando se atinge o equilíbrio térmico o polímero fundido é forçado por um êmbolo, sob velocidade controlada, a fluir através de uma fieira com diâmetro, comprimento e ângulo de entrada variáveis. A pressão induzida no processo é registada por um transdutor posicionado antes da fieira.

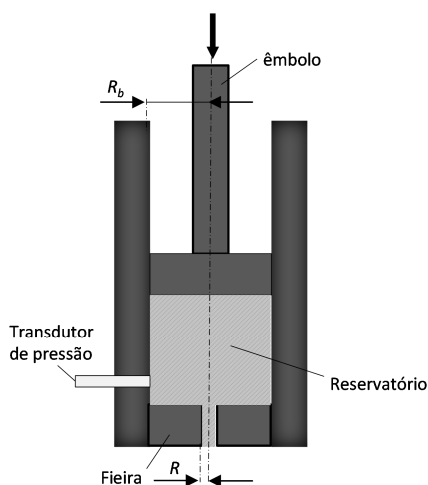


Figura 48 - Reómetro capilar (adaptado de [5]).

### 5.3.3 Análise experimental por reometria capilar

A reometria capilar permite determinar a viscosidade aparente do material ( $\eta_a$ ), envolvendo alguns pressupostos e simplificações, nomeadamente:

- fluxo plenamente desenvolvido, estacionário e isotérmico;
- ausência de escorregamento na parede da fieira;
- fluido incompressível;
- viscosidade independente da pressão.

O cálculo da viscosidade aparente é obtido através da equação 16

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}_a} \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (16)$$

com  $\tau_a$  a tensão de corte aparente e  $\dot{\gamma}_a$  a taxa de deformação de corte aparente. Estes parâmetros podem ser calculados de acordo com a lei de Poiseuille, baseada no diâmetro do cilindro, velocidade do êmbolo, comprimento e diâmetro da fieira.

A taxa de deformação de corte aparente pode ser calculada por:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (17)$$

com  $Q$  o caudal volúmico do fluido e  $R$  o raio da fieira.

O caudal volúmico pode ser determinado pela equação 18, com  $R_b$  o raio interno do cilindro e  $S_e$  a velocidade do êmbolo:

$$Q = \pi R_b^2 S_e \text{ (mm}^3\text{s}^{-1}\text{)} \quad (18)$$

A queda de pressão ( $\Delta P$ ), medida através do comprimento do cilindro ( $L$ ), é usada para determinar a tensão de corte aparente  $\tau_a$ :

$$\tau_a = \Delta P \frac{R}{2L} \text{ (Pa)} \quad (19)$$

Este modelo assume um fluxo plenamente desenvolvido ao longo de todo o comprimento do capilar, não considerando a queda de pressão adicional verificada na entrada da fieira ( $\Delta P_e$ ). Esta queda de pressão ocorre na transição do fluxo do cilindro para a fieira, devido à descontinuidade geométrica entre os dois elementos (perda de carga localizada). Mais especificamente, devido à

redução do raio do canal e ângulo de entrada na fieira. Devido à queda de pressão adicional na entrada da fieira, a queda de pressão real é inferior ao valor calculado por este método (Figura 49).

Para se obter o valor correto da queda de pressão deve-se subtrair a queda de pressão adicional (correspondente à entrada) à queda de pressão calculada.

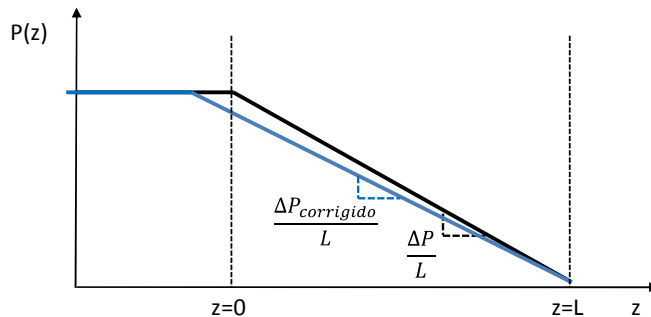


Figura 49 - Queda de pressão na fieira, real *versus* corrigida (adaptado de [4]).

O método de Bagley [15] que corrige os efeitos verificados na entrada e saída da fieira é utilizado para determinação da tensão de corte verdadeira ( $\tau_w$ ):

$$\tau_w = \frac{\Delta P - \Delta P_e}{2 L/R} \text{ (Pa)} \quad (20)$$

$\Delta P_e$  – queda de pressão à distância zero da entrada

A expressão para a determinação da taxa de deformação assume um perfil parabólico Newtoniano. Como referido anteriormente, o perfil não-Newtoniano assemelha-se a um fluxo em fonte. Assumindo condições de não-escorregamento a velocidade é mais elevada na linha de centro e zero na parede. A forma do perfil é definida pelo expoente  $n$  da lei de potência e caracteriza o comportamento reológico. Quanto menor for o valor de  $n$  (valores inferiores a 1) maior o desvio ao perfil parabólico (Figura 50).

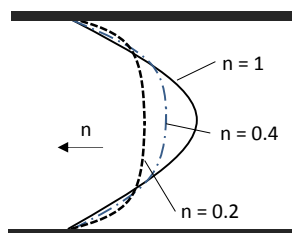


Figura 50 - Perfil da taxa de deformação em função do expoente  $n$  da lei de potência (adaptado de [5]).



Assim para fluidos não-Newtonianos a taxa de deformação será diferente de  $\dot{\gamma}_a$ . O método de correção de Weissenberg-Rabinowitsch [16] pode ser utilizado para determinar a taxa de deformação verdadeira verificada na parede ( $\dot{\gamma}_w$ ):

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3+b}{4} \dot{\gamma}_a \quad (\text{s}^{-1}) \quad (21)$$

$b$  é obtido pela derivação de  $\dot{\gamma}_a$  versus  $\tau_w$ , numa representação gráfica duplo-logarítmica, representando o declive da curva obtida.

$$b = \frac{d \log \dot{\gamma}_a}{d \log \tau_w} \quad (22)$$

A viscosidade ( $\eta$ ) é então calculada através da relação entre a taxa de deformação e a tensão de corte corrigidas.

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (23)$$

### 5.3.4 Princípio de superposição tempo-temperatura

Para efeitos de simulação do processo de moldação por injeção é importante conhecer o comportamento viscoelástico dos materiais sob diferentes condições de processamento, como a temperatura, pressão e velocidade. Devido à dependência do comportamento viscoelástico dos polímeros com o tempo e temperatura, a obtenção de dados reológicos, para todas as condições de processamento, exigiria a realização de um número de ensaios impraticável. O método de *superposição tempo-temperatura* (TTSP) pode ser utilizado para obter uma curva mestra que descreve um comportamento único de cada polímero sob diferentes temperaturas e taxas de deformação. Este método TTSP é aplicado, normalmente, a polímeros amorfos, podendo ser aplicado a outros polímeros que revelem ser reologicamente simples. Esta condição verifica-se quando as funções viscoelásticas medidas a diferentes temperaturas podem ser posicionadas numa curva única (curva mestra) aplicando um fator de translação [17].

A superposição pode ser realizada através da aplicação de um fator de translação  $a_T$  horizontal e vertical, à taxa de deformação e viscosidade respetivamente:

$$a_T(T) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (24)$$

com  $\eta_0(T)$  a viscosidade para uma dada temperatura e  $\eta_0(T_0)$  a viscosidade para a temperatura de referência.

A curva mestra é gerada em função da viscosidade reduzida ( $\eta/a_T$ ) e a taxa de deformação reduzida ( $\dot{\gamma} \cdot a_T$ ).

## 5.4 Reologia de ligas TPE<sup>GTR</sup>

### 5.4.1 Introdução

Neste estudo propõe-se analisar a processabilidade de ligas TPE<sup>GTR</sup>, com particular incidência no efeito do GTR, EPDM e EPR no comportamento reológico de ligas binárias e ternárias. Como fase termoplástica é utilizado um PP de elevada fluidez, para potenciar a utilização destas ligas em produtos de maior complexidade geométrica e/ou de menor espessura.

Os estudos existentes sobre o comportamento reológico destas ligas não se encontram orientados para a sua industrialização, pelo que se considera pertinente estudar o processamento destas ligas recorrendo a um software de simulação do processo de moldação por injeção.

Lee *et al.* [18] realizaram um estudo com ligas à base de polipropileno e GTR, formulados com dois tipos de polipropileno: isotático (iPP) e com enxerto de anidrido maleico (MA). Analisaram, também, agentes compatibilizantes de natureza elastomérica, como o SEBS e o SEBS-g-MA. Neste estudo verificaram que todas as ligas apresentam o mesmo comportamento reológico: diminuição da viscosidade e aumento das tensões de corte com o aumento da taxa de corte. Com esta análise concluem que todas as ligas analisadas apresentam um comportamento pseudoplástico, comparável ao comportamento de um termoplástico PP ou PP-g-MA. Verificaram, também, que a viscosidade destas ligas depende principalmente do tipo de material termoplástico utilizado, e não tanto da relação de mistura entre as duas fases constituintes PP/GTR, ou da desvulcanização do GTR.

Prut *et al.* [19] analisaram as propriedades reológicas, em modo dinâmico, de ligas PP/GTR com diferentes composições e com PP de diferente massa molecular. Detetaram um comportamento pseudoplástico em todas as ligas, mantendo-se esse comportamento com o aumento do conteúdo de GTR. Detetaram, também, um desvio pronunciado do regime Newtoniano.

Costa *et al.* [20] analisaram, em modo dinâmico, o comportamento reológico de ligas ternárias baseadas em LDPE, EPDM e GTR. Observaram uma diminuição da viscosidade com o aumento da frequência angular, característico de comportamento pseudoplástico, não tendo detetado um patamar Newtoniano, mesmo a baixas frequências. O GTR não levou a um aumento substancial da viscosidade, o que foi explicado pelo seu provável encapsulamento por parte da EPDM.

Kim *et al.* [21] estudaram o efeito do tratamento do GTR por ultrassons e de um agente compatibilizante no comportamento reológico de ligas de base poliolefínica com GTR. As ligas apresentaram um comportamento pseudoplástico, tendo a matriz poliolefínica mais preponderância na viscosidade da liga do que o tratamento realizado às partículas de GTR, ou do que o agente de compatibilização utilizado.

A influência da utilização de diferentes compatibilizantes (polares e não-polares) e de betume, em ligas PP/GTR, foi analisado por Zhang *et al.* [22]. O betume revelou ter um efeito plasticizante, enquanto os agentes compatibilizantes promovem um aumento da viscosidade. Referem, também, que os agentes compatibilizantes de natureza polar mostram ter uma maior influência no aumento da viscosidade do que os de natureza não-polar.

Scafaro *et al.* [23] analisaram a processabilidade de ligas de matriz poliolefínica com GTR, preparadas numa extrusora de duplo fuso, sem a junção de aditivos. Foram definidos diferentes parâmetros de processamento, como a temperatura e a velocidade da mistura, para tentar promover a desvulcanização termo-mecânica do GTR e, por essa via, aumentar a compatibilidade e melhorar as propriedades mecânicas das ligas. Os resultados obtidos indicam o aumento da viscosidade e um comportamento não-Newtoniano mais pronunciado com o aumento do conteúdo de GTR. A variação dos procedimentos de mistura e dos parâmetros de processamento influenciam de forma ligeira a reologia das ligas. Uma temperatura elevada de processamento (300 °C) revelou ter algum efeito disruptivo na estrutura reticulada do GTR, podendo, no entanto, induzir alguma degradação térmica no material.

Naskar *et al.* [24] verificaram que as ligas compostas por EPDM/GTR/ HDPE e comportamento mecânico característico de um TPE exibem pseudoplasticidade. Constataram que quanto maior é a percentagem de elastómero na liga maior é a viscosidade do material. Para percentagens da fase elastomérica superiores a 70%, as ligas têm uma baixa processabilidade. Procuraram perceber também, neste estudo, qual a possibilidade de formular TPE com uma fase elastomérica predominantemente constituída por GTR, tendo chegado à conclusão que 50% de EPDM poderia ser substituída por GTR sem afetar de forma adversa a processabilidade e as propriedades físicas destes materiais.

## 5.4.2 Materiais e métodos experimentais

### Materiais

Os materiais utilizados neste estudo são os mesmos identificados nos pontos 3.2 e 3.3 do Capítulo 3, a saber o PP como componente termoplástico, a EPDM e EPR como componentes elastoméricos e o GTR como componente reciclado.

### Composição das ligas

As ligas estudadas encontram-se resumidas na Tabela 13. Foi estudado, numa primeira fase, um conjunto de ligas binárias para analisar o efeito de cada componente, GTR, EPDM e EPR, na reologia das ligas. Numa segunda fase foram analisadas as ligas TPE<sup>GTR</sup> com diferente composição, avaliando-se também o efeito da substituição de 30 % de elastómero pelo GTR.

Tabela 13 - Identificação das ligas analisadas e sua composição.

Composição das ligas: $P_{x1}(R_{y1}G_{y2})_{x2}$ PP (P); GTR (G); Borracha (R); EPDM (E) ou EPR (V) (1) Constrainimentos: $x1+x2 = 100$ e $y1 + y2 = 1$		Designação	PP (% mássica)	EPDM (% mássica)	EPR (% mássica)	GTR (% mássica)
Material de referência:		P <sub>100</sub>	100	0	0	0
Ligas binárias  $P_{x1}(R_{y1}G_{y2})_{x2}$  $x_1 = (70;50;30)$ $y_1 = (0; 1)$	R=EPDM (E) com: $y_2=0$	P <sub>70</sub> E <sub>30</sub>	70	30	0	0
		P <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	50	50	0	0
		P <sub>30</sub> E <sub>70</sub>	30	70	0	0
	R=EPR (V) com: $y_2=0$	P <sub>70</sub> V <sub>30</sub>	70	0	30	0
		P <sub>50</sub> V <sub>50</sub>	50	0	50	0
		P <sub>30</sub> V <sub>70</sub>	30	0	70	0
	$P_{x1}G_{x2y2}$ com: $x1=70$ e $y1=0$	P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>	70	0	0	30
Ligas Ternárias  $P_{x1}(R_{y1}G_{y2})_{x2}$  $x_1 = (70; 50; 30)$ $y_1 = 0.7$	R=EPDM (E)	P <sub>70</sub> (E <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>30</sub>	70	21	0	9
		P <sub>50</sub> (E <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>50</sub>	50	35	0	15
		P <sub>30</sub> (E <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>70</sub>	30	49	0	21
	R=EPR (V)	P <sub>70</sub> (V <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>30</sub>	70	0	21	9
		P <sub>50</sub> (V <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>50</sub>	50	0	35	15
		P <sub>30</sub> (V <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> ) <sub>70</sub>	30	0	49	21

## Métodos experimentais

Devido às elevadas taxas de deformação ( $> 500 \text{ s}^{-1}$ ) características do processo de moldação por injeção, os ensaios reológicos foram realizados num reómetro duplo capilar da Dynisco, modelo LCR 7002. O reómetro foi equipado com duas fieiras com o mesmo diâmetro ( $D$ ), de 1 mm, mas com diferentes comprimentos ( $L$ ), de 5 e 30 mm. Os dados foram obtidos a três temperaturas, de 200 °C, 210 °C e 220 °C, com um intervalo de taxas de deformação entre os 10 e 6000 ( $\text{s}^{-1}$ ). A queda de pressão foi medida simultaneamente para os dois capilares. Os dados reológicos foram submetidos às correções de Bagley (Equação 20) e de Weissenberg-Rabinowitsch (Equação 21) para determinar a taxa de deformação verdadeira ( $\dot{\gamma}_w$ ) e a tensão de corte verdadeira ( $\tau_w$ ).

Os parâmetros de cada liga foram determinados pelo ajuste do modelo de Cross-WLF às curvas de viscosidade reais, obtidas nos ensaios reológicos. O método Qui-quadrado foi utilizado para obtenção desses parâmetros, recorrendo a um suplemento de análise do programa MS Office Excel. Este método consiste na minimização da função objetivo:

$$O = \min \sum_i \sum_j \left( \frac{\eta_{i,j}^{Obs} - \eta_{i,j}^{Pre}}{\eta_{i,j}^{Pre}} \right)^2 \quad (25)$$

$\eta_{i,j}^{Obs}$  e  $\eta_{i,j}^{Pre}$  correspondem, respetivamente, às viscosidades observadas e previstas a uma dada temperatura ( $T_i$ ) e taxa de deformação ( $\dot{\gamma}_j$ ).

A soma a minimizar representa os resíduos obtidos no ajustamento do método Qui-quadrado, em função da temperatura ( $i$ ) e taxa de deformação ( $j$ ).

O ajuste foi realizado definindo os parâmetros do modelo de Cross-WLF,  $A_2$  e  $D_3$  como 51.6 K e 0, respetivamente [13], e permitindo a variação de  $n$ ,  $\tau^*$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  e  $A_1$ . O ajuste entre os valores previstos e observados foi realizado, obtendo-se um coeficiente de correlação muito perto de 1.

### *Princípio de superposição tempo-temperatura*

Para poder simular o comportamento das ligas para qualquer temperatura de processamento, minimizando o número de ensaios reológicos, foi aplicado neste estudo o método TTSP. A partir dessas curvas são determinados os parâmetros do modelo de Cross-WLF. As curvas-mestra foram obtidas por superposição de curvas de viscosidade obtidas a três temperaturas (200 °C, 210 °C e 220 °C). A temperatura de referência corresponde à temperatura intermédia dos ensaios, de 210 °C.

O software Lab Kars da Alpha Technologies [25] foi usado para determinar a taxa de deformação verdadeira ( $\dot{\gamma}_w$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ) a partir dos dados experimentais, utilizando os métodos de Bagley e de Weissenberg-Rabinowitsch. Os valores de viscosidade apresentados correspondem à média de, pelo menos, três ensaios.

### 5.4.3 Resultados

O comportamento reológico dos materiais que compõem a fase termoplástica e elastomérica (PP, EPR e EPDM) está representado na Figura 51. Dado não se ter conseguido obter as curvas de viscosidade do EPDM para 200 °C e para 210 °C, foi seleccionada a temperatura de 220 °C para poder comparar os diferentes materiais.

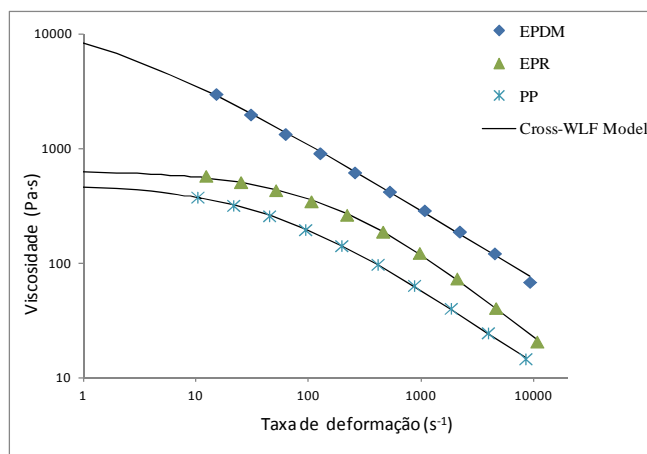


Figura 51 - Viscosidade do PP, EPR e EPDM em função da taxa de deformação (T=220 °C).

O elastómero EPDM apresenta um comportamento distinto relativamente ao PP e à EPR, verificando-se que a sua viscosidade diminui quase linearmente com o aumento da taxa de deformação. Este resultado indica que este elastómero tem um comportamento não-Newtoniano em praticamente toda a gama de taxas de deformação. Um maior número de entrelaçamentos entre as cadeias moleculares da EPDM pode induzir um comportamento elástico mais pronunciado e, consequentemente, a uma orientação mais elevada das cadeias durante o escoamento.

O PP e o EPR revelam um patamar viscoso a baixas taxas de deformação, característico de um comportamento Newtoniano, e um comportamento não-Newtoniano a taxas de deformação mais elevadas. Para baixas taxas de deformação e por movimentos Brownianos os entrelaçamentos podem abrir, deslizando as cadeias moleculares umas sobre as outras, o que resulta no comportamento Newtoniano [26, 27]. Para taxas de deformação mais elevadas as cadeias moleculares não têm o tempo necessário para se desentrelaçarem, sendo forçadas a orientarem-se ao longo do fluxo. Este alinhamento das cadeias moleculares leva à diminuição da resistência ao escoamento, e a um comportamento reo-fluidificante.

Os parâmetros reológicos determinados pelo modelo de Cross-WLF (Tabela 14) suportam as observações realizadas a partir das curvas de viscosidade. Os valores mais elevados de  $\tau^*$  revelam que o EPR tem um patamar Newtoniano significativamente mais elevado que o EPDM e o PP. Um

valor mais reduzido de  $n$  para o EPR também mostra o seu maior comportamento reo-fluidificante. O EPR tem, também, uma viscosidade  $\eta_0$  consideravelmente menor do que o do EPDM. Este comportamento reológico da EPR significa que, para além do seu efeito comprovado no aumento da tenacidade de ligas à base do PP (Capítulo 3), também possui as características necessárias para ser usada no desenvolvimento de ligas para a injeção de peças de pequena espessura e/ou de maior complexidade.

Tabela 14 - Parâmetros de Cross-WLF do PP, EPR e EPDM.

Parâmetros de Cross-WLF	PP (P)	EPR (V)	EPDM (E)
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	495	632	14897
$\tau^*$ (Pa)	26166	96244	21026
$n$	0,32	0,21	0,40

#### i) Comportamento reológico de ligas binárias e ternárias.

Todas as ligas analisadas apresentam um comportamento reo-fluidificante induzido pelo fluxo de corte (Tabelas 15-18).

Tabela 15 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas binárias  $P_{70}G_{30}$  e  $P_{x1}E_{x2}$ 

Parâmetros de Cross-WLF	$P_{70}G_{30}$			$P_{70}E_{30}$			$P_{50}E_{50}$			$P_{30}E_{70}$		
	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	1186	970	723	1571	981	908	1985	1523	1424	3831	3443	2804
$\tau$ (Pa)	33344	30689	34963	27378	28232	25145	32397	38046	32395	39136	39364	36741
$n$	0,25	0,25	0,22	0,28	0,29	0,30	0,29	0,27	0,29	0,27	0,27	0,30

Tabela 16 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas binárias  $P_{x1}V_{x2}$ 

Parâmetros de Cross-WLF	$P_{70}V_{30}$			$P_{50}V_{50}$			$P_{30}V_{70}$		
	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C
$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	846	598	425	720	518	447	578	463	359
$\tau$ (Pa)	33182	33953	39942	49210	47859	51255	78208	74613	65000
$n$	0,30	0,30	0,31	0,26	0,26	0,27	0,21	0,22	0,17

Tabela 17 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas ternárias à base de EPDM.

Parâmetros de Cross-WLF	$P_{70}(E_{0,7}G_{0,3})_{30}$			$P_{50}(E_{0,7}G_{0,3})_{50}$			$P_{30}(E_{0,7}G_{0,3})_{70}$		
	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C
$\eta_0$ (Pa·s)	1900	1166	851	2478	2186	1579	4785	3726	2741
$\tau$ (Pa)	26428	31908	41034	32841	30928	34403	39446	37788	39601
n	0,28	0,26	0,22	0,27	0,27	0,25	0,25	0,26	0,26

Tabela 18 - Parâmetros de Cross-WLF de ligas ternárias à base de EPR.

Parâmetros de Cross-WLF	$P_{70}(V_{0,7}G_{0,3})_{30}$			$P_{50}(V_{0,7}G_{0,3})_{50}$			$P_{30}(V_{0,7}G_{0,3})_{70}$		
	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C	200°C	210°C	220°C
$\eta_0$ (Pa·s)	891	720	478	763	648	561	1088	784	593
$\tau$ (Pa)	39377	42429	45457	63259	55644	57709	68142	72065	78256
n	0,27	0,24	0,24	0,22	0,24	0,22	0,21	0,21	0,18

Com o aumento da taxa de deformação, o alinhamento das cadeias moleculares na direção do fluxo e um maior número de desentrelaçamentos promovem a redução da resistência ao escoamento e, por consequência, a redução da viscosidade [28]. O expoente da lei de potência é significativamente baixo ( $n < 0.3$ ) em todas as ligas, o que indica um comportamento altamente reo-fluidificante. Este comportamento revela que as ligas TPE<sup>GTR</sup> são materiais com potencialidade para serem utilizadas no processo de moldação por injeção.

A temperatura tem um efeito significativo no comportamento reológico. Todas as ligas testadas à temperatura mais elevada (220 °C) têm a menor viscosidade. Este resultado surge como consequência do incremento do volume livre disponível entre as moléculas, com o aumento da temperatura, o que leva a uma menor fricção entre as moléculas, logo a uma menor viscosidade. Também é possível verificar que esse efeito é mais forte para baixas taxas de deformação, desaparecendo gradualmente com o aumento dessa taxa (Figura 52). Isto significa que para taxas de deformação mais elevadas o efeito do entrelaçamento sobrepõe-se ao efeito da temperatura.

A transição entre o regime Newtoniano e não-Newtoniano revela também ser dependente da temperatura. Para baixas taxas de deformação, as temperaturas mais elevadas favorecem o desentrelaçamento e escorregamento das cadeias moleculares, induzindo o aumento do regime Newtoniano [7].



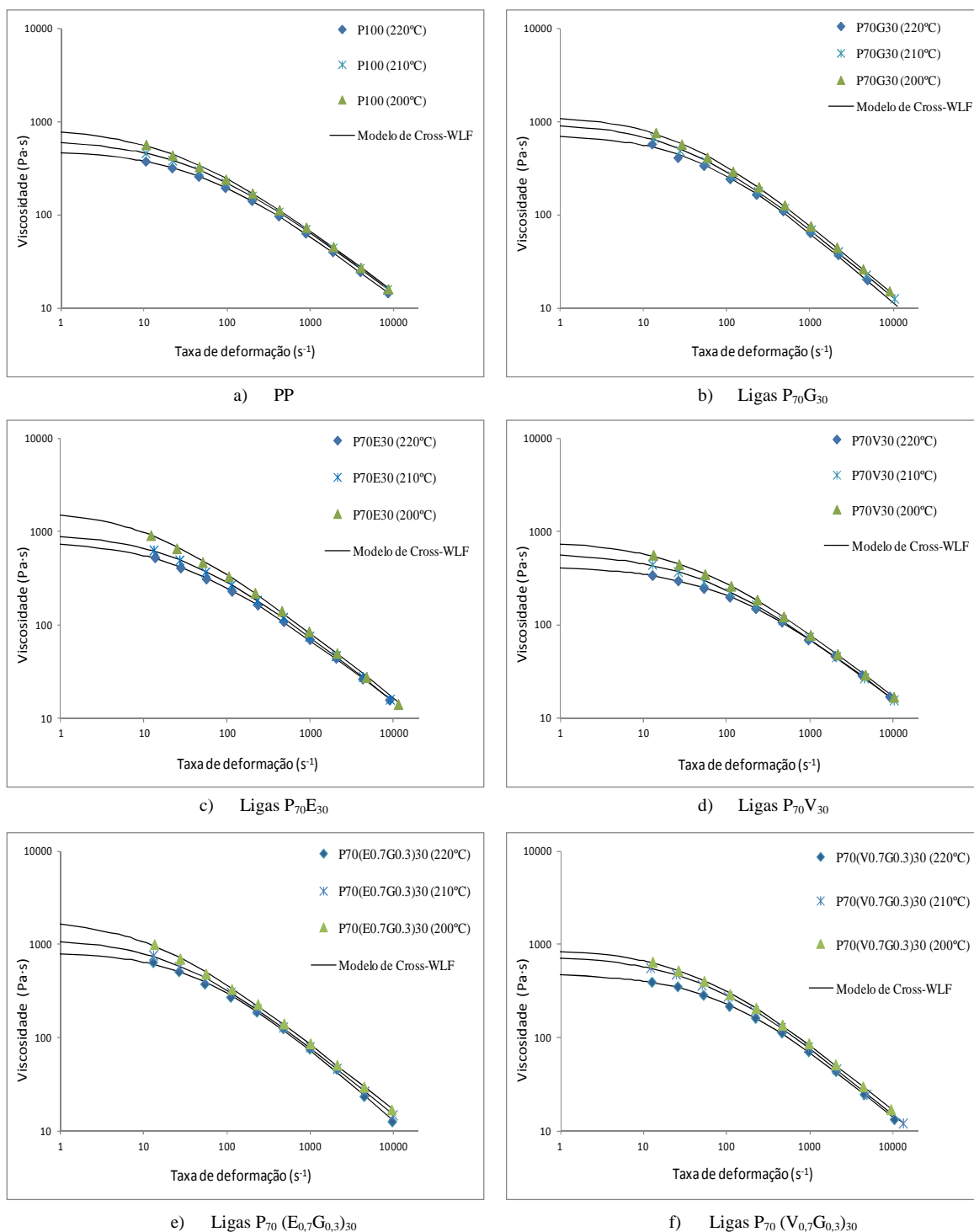


Figura 52 - Viscosidade do PP e das ligas binárias e ternárias, em função da taxa de deformação, para temperaturas de 200 °C, 210 °C e 220 °C.

***Ligas binárias - Influência do GTR, EPDM e EPR.***

A presença do GTR nas ligas leva ao aumento das suas viscosidades. Devido à sua natureza vulcanizada (semirrígida) o GTR comporta-se como uma carga que constrange a orientação e desentrelaçamento das cadeias moleculares do PP, aumentando a resistência ao escoamento da liga, especialmente a baixas taxas de deformação [29]. Com o aumento da taxa de deformação obtêm-se valores similares entre a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub> e o PP. Este resultado deve-se ao aumento da deformação do GTR com o aumento da taxa de deformação, o que resulta na diminuição da resistência ao escoamento da liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>.

Ao contrário das partículas de GTR, os domínios dispersos, não reticulados, de EPR e EPDM podem ser extensivamente modificados durante o escoamento, alinhando-se sob a aplicação de uma tensão e regressando a uma configuração em forma de “novelo” após a sua remoção [8].

Nas ligas binárias com 30% de elastómero, o EPDM induz maior viscosidade e elasticidade do que o EPR. A viscosidade mais elevada destas ligas deve-se principalmente a uma resposta elástica mais lenta dos domínios de elastómero, sob o efeito do fluxo de corte. A forma e dimensão das partículas de elastómero dispersos na matriz termoplástica, a massa molecular e o grau de entrelaçamentos, podem explicar este comportamento.

A morfologia contínua-dispersa das ligas P<sub>70</sub>E<sub>30</sub> e P<sub>70</sub>V<sub>30</sub> (Capítulo 3), com o elastómero disperso numa matriz contínua de PP, contribui também para o comportamento observado. A morfologia da liga P<sub>70</sub>V<sub>30</sub> revela ter os domínios de elastómero com menor dimensão (inferiores a 0,1µm), dispersos numa matriz de PP, o que explica o menor efeito da EPR na reologia das ligas. Com este tipo de morfologia, as propriedades reológicas apresentam uma forte dependência da matriz termoplástica [27].

***Ligas binárias - efeito do conteúdo de EPDM e EPR.***

Nas ligas analisadas, verifica-se um aumento da viscosidade com o aumento do conteúdo de elastómero (Figura 53). Para baixas percentagens de EPR e EPDM o comportamento reológico é similar ao do PP. O EPDM é o elastómero que promove o maior aumento da viscosidade nas ligas binárias, devido à sua natureza e à morfologia das ligas. Acima de 50% de EPDM, a transição para uma morfologia co-contínua leva a um efeito mais preponderante do EPDM na viscosidade (Capítulo 3). Nas ligas PP/EPR verifica-se uma boa compatibilidade entre os materiais, o que pode explicar a preponderância do comportamento do PP, mesmo para ligas com maior percentagem de EPR.

As curvas geradas a partir do modelo de Cross-WLF (Figura 53) mostram uma evolução particular da viscosidade nas ligas PP/EPR. As ligas com maior conteúdo de EPR têm uma viscosidade superior para taxas de deformação acima de  $10 \text{ s}^{-1}$ , tendência também observada a partir dos dados experimentais obtidos pelo reômetro capilar. Contudo, para taxas de deformação inferiores a  $10 \text{ s}^{-1}$  o modelo de Cross-WLF prevê uma inversão desta tendência, sendo as ligas com menor conteúdo de EPR a apresentar uma viscosidade  $\eta_0$  superior. Este comportamento reológico pode ser explicado pela conjugação de dois fatores: o aumento do patamar Newtoniano para ligas com maior percentagem de EPR (resultado verificado também pelo incremento de  $\tau^*$ ) e um comportamento mais reo-fluidificante, observado através do declive da curva  $(1-n)$  [30].

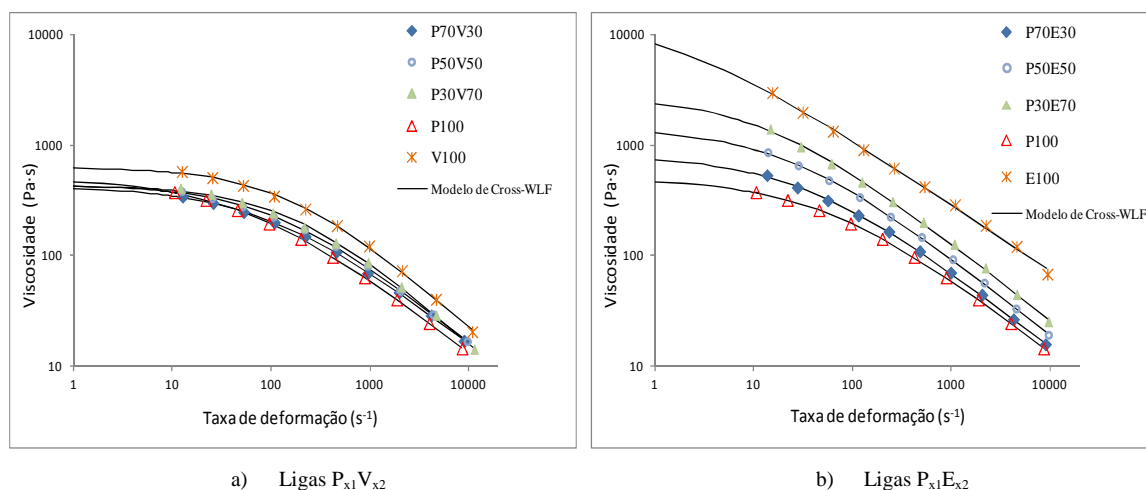


Figura 53 - Viscosidade das ligas binárias com diferentes conteúdos de elastômero, em função da taxa de deformação, para  $T=220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Estes resultados podem ser compreendidos analisando-os na perspectiva do procedimento experimental. Sendo os dados reológicos experimentais obtidos da mais alta para a mais baixa taxa de deformação, se a transição para o regime Newtoniano ocorrer a uma taxa de deformação mais alta o regime não-Newtoniano é mais reduzido, o que pode levar a valores mais baixos de  $\eta_0$ . Se a transição ocorrer para taxas de deformação mais baixas, a viscosidade aumenta durante um período mais prolongado até estabilizar no regime Newtoniano. Esta diferente evolução da viscosidade com a diminuição da taxa de deformação induz, a partir de um dado valor, uma troca de posição das curvas reológicas. Este comportamento pode ser observado na Figura 51 para os materiais PP e EPR.

O ajuste realizado através do modelo de Cross-WLF aos dados experimentais pode também contribuir para os resultados obtidos. Como o ajuste não contempla dados experimentais abaixo dos 10 ( $s^{-1}$ ) os resultados previstos para essa região podem ter uma menor exatidão.

É importante referir que para o intervalo das taxas de deformação definidas nos ensaios reológicos (10-6000  $s^{-1}$ ), os valores obtidos através do modelo Cross-WLF mostram uma elevada concordância com os dados obtidos experimentalmente. Este ajuste pode ser observado nas Figuras 49 e 50, assim como pelo coeficiente de correlação obtido, muito perto de 1.

#### ***Ligas ternárias TPE<sup>GTR</sup> – influência do GTR, EPDM e EPR.***

A incorporação de GTR nas ligas TPE introduz novas interações dentro da liga, nomeadamente com o PP e os elastómeros virgens. A força dessas interações e o comportamento reológico de cada material afeta a morfologia e a reologia das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Todas as ligas apresentam um comportamento pseudoplástico, indicando que as partículas de GTR podem ser usadas em ligas TPE sem comprometer a sua processabilidade.

O aumento da viscosidade é mais reduzido nas ligas ternárias com EPR, especialmente para baixas taxas de deformação. Uma compatibilidade mais elevada do EPR com o PP, conjugada com o encapsulamento do GTR pelo EPR, pode induzir uma deformação mais elevada do GTR sob fluxo de corte, diminuindo assim a viscosidade.

As ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPDM têm uma viscosidade significativamente superior à das outras ligas. Os valores obtidos indicam uma maior complexidade no processamento destas ligas, particularmente nas que têm maior percentagem de borracha ( $P_{50}(E_{0,7}G_{0,3})_{50}$  e  $P_{30}(E_{0,7}G_{0,3})_{70}$ ).

Todas as ligas TPE<sup>GTR</sup> à base de EPR apresentam um comportamento reológico semelhante ao do PP. As ligas com maior percentagem de EPR e GTR ( $P_{30}(V_{0,7}G_{0,3})_{70}$ ) continuam a ter uma boa processabilidade. Estes resultados mostram que a escolha de dois materiais com elevado MFI (PP e EPR), permite o desenvolvimento de ligas com elevada percentagem de GTR (21%) para o processo de moldação por injeção.

## ii) Comportamento reológico - curva mestra

A curva mestra de cada liga representada na Figura 54 congrega o efeito das três temperaturas de ensaio numa única curva. Essa curva permite a determinação de parâmetros reológicos do modelo de Cross-WLF (Tabela 19 e Tabela 20) mais representativos do comportamento das ligas estudadas.

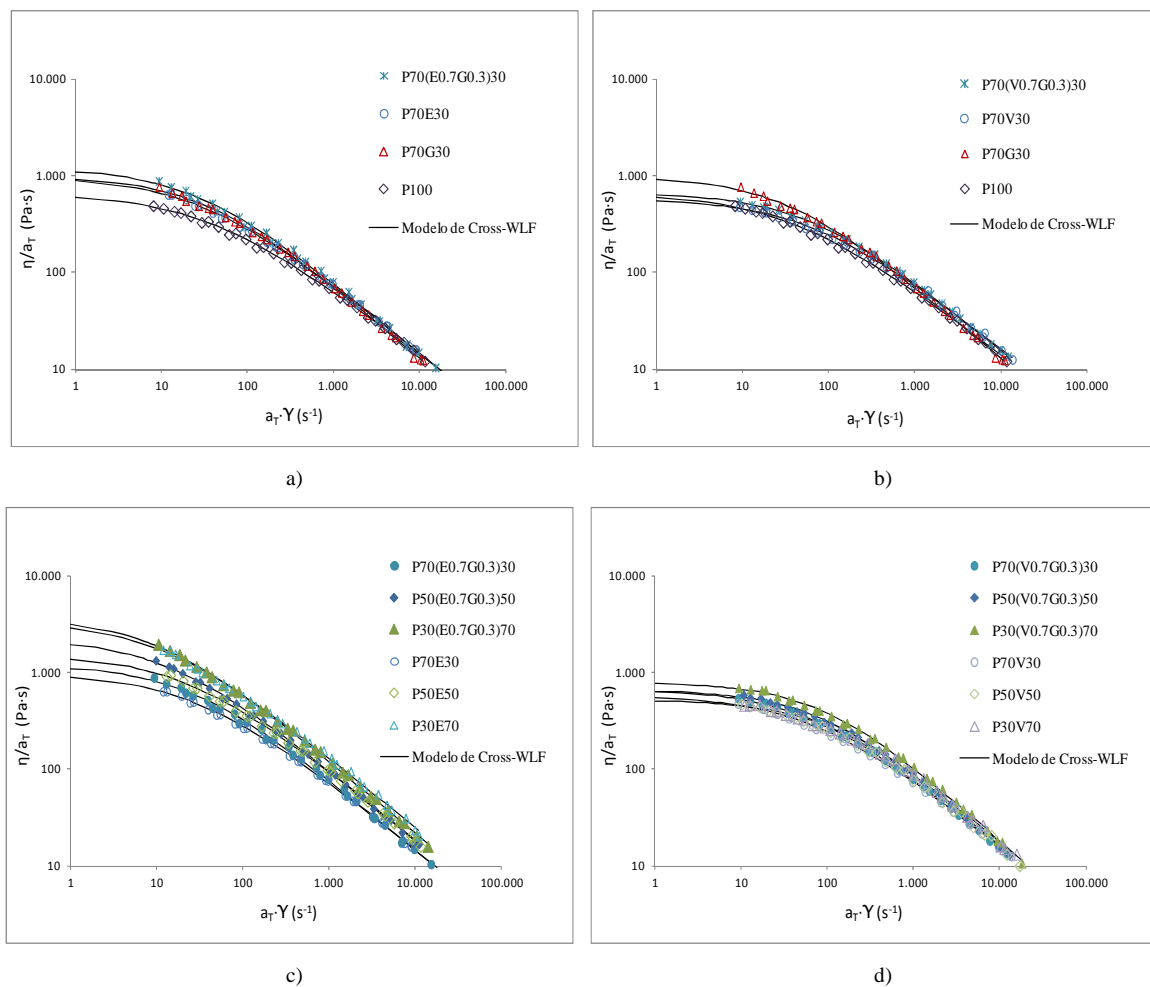


Figura 54 - Curva mestra das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

### Ligas binárias - curva mestra.

Nas ligas binárias com 70% de PP verifica-se o valor mais elevado de  $\eta_0$  para a liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>, superior ao verificado para a liga P<sub>70</sub>E<sub>30</sub>. A liga P<sub>70</sub>V<sub>30</sub> apresenta o valor mais reduzido de viscosidade. O efeito do conteúdo de elastómero, observado na Figura 53, é também verificado através da análise das curvas-mestra: um aumento de  $\eta_0$  com o aumento do conteúdo de EPDM (P<sub>50</sub>E<sub>50</sub>, P<sub>30</sub>E<sub>70</sub>) e a tendência oposta com o aumento de EPR (P<sub>50</sub>V<sub>50</sub>, P<sub>30</sub>V<sub>70</sub>).

Tabela 19 - Parâmetros de Cross-WLF do PP e das ligas binárias.

Curva Mestra (210°C)								
Parâmetros de Cross-WLF	P <sub>100</sub>	P <sub>70</sub> V <sub>30</sub>	P <sub>50</sub> V <sub>50</sub>	P <sub>30</sub> V <sub>70</sub>	P <sub>70</sub> E <sub>30</sub>	P <sub>50</sub> E <sub>50</sub>	P <sub>30</sub> E <sub>70</sub>	P <sub>70</sub> G <sub>30</sub>
$\eta_0$ (Pa·s)	645	576	538	519	961	1533	3346	977
$\tau^*$ (Pa)	24208	37247	49955	62013	27726	33962	39152	32148
n	0,32	0,30	0,25	0,24	0,29	0,28	0,28	0,25
A <sub>1</sub>	11,7	11,9	14,8	12,5	11,2	13,7	9,7	11,2
D <sub>1</sub> (Pa.s)	9894291	9891201	97519362	9975686	9850387	98986952	10046918	9792082
T <sub>g</sub> (K)	241,2	247,7	253,5	289,6	236,9	260,4	245,0	238,3
A <sub>2</sub>	51,6							
$\tilde{A}_2$ (K)	51,6							
D <sub>2</sub>	241,2	247,7	253,5	289,6	236,9	260,4	245,0	238,3
D <sub>3</sub> (K/Pa)	0							

Tabela 20 - Parâmetros de Cross-WLF das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Curva Mestra ( 210°C)						
Parâmetros de Cross-WLF	P <sub>70</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	P <sub>50</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	P <sub>30</sub> (V <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>	P <sub>70</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>30</sub>	P <sub>50</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>50</sub>	P <sub>30</sub> (E <sub>0,7</sub> G <sub>0,3</sub> ) <sub>70</sub>
$\eta_0$ (Pa·s)	663	658	787	1202	2219	3642
$\tau^*$ (Pa)	41146	58140	72321	31370	32129	39790
n	0,27	0,22	0,20	0,26	0,26	0,25
A <sub>1</sub>	11,7	14,5	11,6	10,9	13,0	9,7
D <sub>1</sub> (Pa.s)	9759581	94577692	9886259	9838046	96838060	9906391
T <sub>g</sub> (K)	248,4	250,5	259,7	245,2	244,6	249,3
A <sub>2</sub>	51,6					
$\tilde{A}_2$ (K)	51,6					
D <sub>2</sub>	248,4	250,5	259,7	245,2	244,6	249,3
D <sub>3</sub> (K/Pa)	0					

*Comportamento reo-fluidificante*

Os elastômeros induzem um regime Newtoniano mais largo nas ligas binárias. Estes resultados são comprovados pela transição entre regimes a taxas de deformação mais elevadas (Figura 54). O aumento de  $\tau^*$  previsto pelo modelo de Cross-WLF (Figura 55) também comprova este efeito.

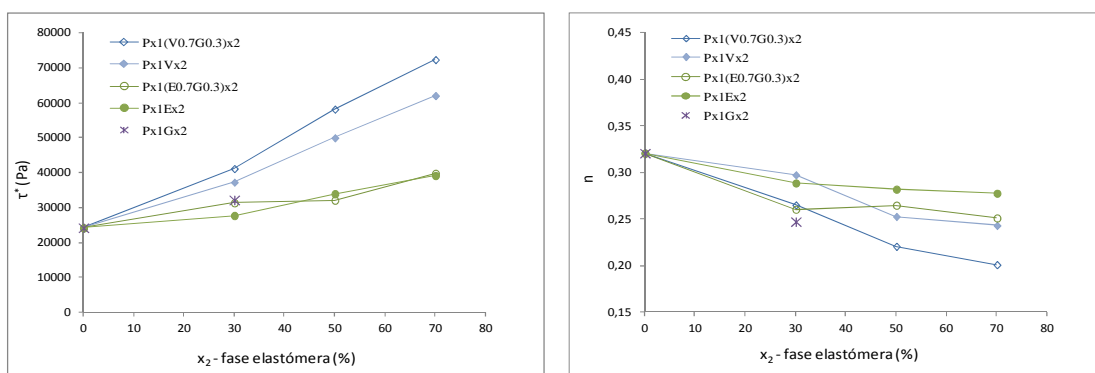
O elastômero EPR induz o regime Newtoniano mais elevado nas ligas com 70% de PP e o EPDM o mais reduzido. Estes resultados são consentâneos com o comportamento individual do EPDM e do EPR observados nas curvas de viscosidade (Figura 51), onde se verifica que o EPDM apresenta um

comportamento reo-fluidificante de maior amplitude. Esta é uma característica desejável para a moldação por injeção, já que a diminuição da viscosidade para baixas taxas de deformação implica um escoamento mais fácil e menores custos energéticos. Este resultado não se pode, contudo, dissociar da viscosidade mais elevada da EPDM, que é uma desvantagem para a injeção de peças de pequena espessura e/ou complexas.

Com o aumento da percentagem de elastómero verifica-se um comportamento Newtoniano mais amplo, indicado pelo aumento de  $\tau^*$ , e um comportamento reo-fluidificante ligeiramente mais intenso, com uma redução geral do índice da lei de potência,  $n$ .

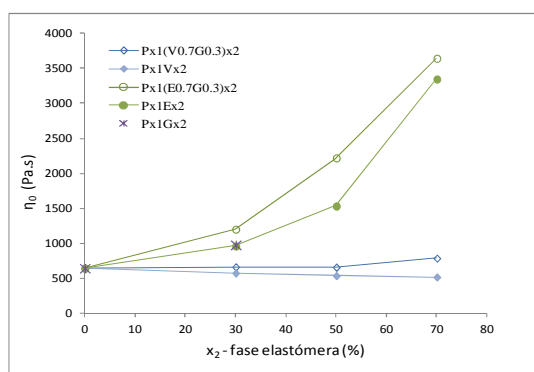
### Ligas ternárias TPE<sup>GTR</sup> – curva mestra.

Nas ligas TPE<sup>GTR</sup>, a substituição de EPR ou EPDM por GTR leva a um aumento geral de  $\tau^*$  e de  $\eta_0$ , assim como uma redução de  $n$  (Figura 55 e Tabela 20). Estes resultados refletem o efeito do GTR detetado na liga P<sub>70</sub>G<sub>30</sub>, com um comportamento reo-fluidificante mais intenso e um regime Newtoniano mais largo.



a) Dependência de  $\tau^*$  do conteúdo de elastómero.

b) Dependência de  $n$  do conteúdo de elastómero.



c) Dependência de  $\eta_0$  do conteúdo de elastómero.

Figura 55 - Parâmetros de Cross-WLF em função do conteúdo de elastómero para as ligas TPE<sup>GTR</sup>.

#### 5.4.4 Conclusões do estudo

Todas as ligas ternárias estudadas apresentam um comportamento reo-fluidificante, indicando que as partículas de GTR podem ser usadas em ligas TPE sem comprometer a sua processabilidade.

A utilização de um PP com elevada fluidez demonstra ser uma estratégia adequada para o desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup>, contrabalançando o aumento de viscosidade promovido pelo GTR e pelos elastómeros.

A incorporação do elastómero EPR, com baixa viscosidade, comportamento reo-fluidificante e compatível com o PP, permite a produção de novas ligas TPE<sup>GTR</sup> com potencial para serem utilizadas na obtenção de produtos de maior valor acrescentado, com maior complexidade geométrica e/ou pequenas espessuras.

O método numérico utilizado para a determinação dos parâmetros do modelo de Cross-WLF providencia uma estimativa muito aproximada aos dados experimentais obtidos por reometria capilar.

### 5.5 Moldação por injeção das ligas TPE<sup>GTR</sup>

#### 5.5.1 Introdução

A industrialização das ligas TPE<sup>GTR</sup> pelo processo de moldação de injeção é aferida, neste trabalho, recorrendo a métodos numéricos e experimentais.

Numa primeira fase, a processabilidade e os parâmetros reológicos das ligas TPE<sup>GTR</sup> são validados através da comparação dos resultados experimentais, obtidos pela moldação de uma geometria de complexidade reduzida, com os resultados decorrentes da simulação do processo de fabrico.

Numa segunda fase é feita a simulação de uma geometria de maior complexidade e com espessura reduzida, analisando-se as ligas TPE<sup>GTR</sup> que cumprem o critério estabelecido para as propriedades mecânicas características de um TPE (extensão na rotura superior a 100%).

#### 5.5.2 Materiais e métodos experimentais

A modelação de um modelo tridimensional, correspondente à geometria de moldação e sistema de alimentação, foi realizada através do software de desenho assistido por computador, Solidworks® 2014. O software utilizado para realizar a simulação da fase de injeção foi o Moldflow Plastics Insight 2015, da Autodesk [31]. Este software utiliza o método numérico dos elementos finitos para realizar a simulação, de acordo com o seguinte procedimento [11]:



- Modelação do domínio solução - Processo de geração do modelo sólido da geometria a analisar.
- Geração da malha de elementos finitos no domínio solução – Discretização do domínio solução em regiões mais pequenas denominadas por elementos finitos.
- Definição das equações para os elementos – Dedução para cada elemento das equações algébricas que representam o modelo matemático governativo do sistema em análise (processo de moldação por injeção).
- Definição do sistema de equações de todo o domínio solução - Agrupamento das equações derivadas para todos os elementos (algebricamente idênticas), para determinar uma solução global para todo o domínio.
- Aplicação das condições de fronteira – Definição de efeitos físicos que podem provocar alterações no sistema, como a temperatura de injeção, temperatura do molde, tempo de injeção.
- Resolução do sistema de equações – Utilização de métodos numéricos diretos ou iterativos.
- Apresentação dos resultados – Representação gráfica das variáveis físicas determinadas em todo o modelo da peça

A simulação da fase de enchimento é realizada utilizando o modelo de Cross-WLF e os parâmetros reológicos obtidos a partir da curva mestra da liga analisada.

A simulação foi realizada recorrendo à malha de elementos finitos *Dual-Domain* patenteada pela Moldflow<sup>®</sup>. A discretização do domínio solução, correspondente ao modelo sólido tridimensional, é realizada através da geração de uma malha em cada superfície desse modelo, utilizando, para o efeito, elementos finitos triangulares (Figura 56). Neste tipo de malha, a espessura da geometria de moldação é determinada através do cálculo da distância entre elementos opostos.

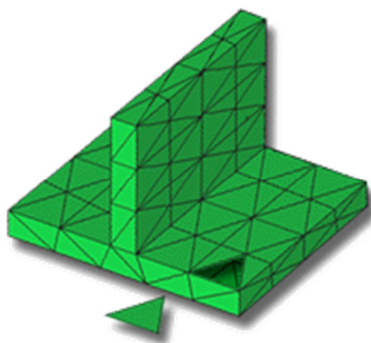


Figura 56 - Malha Dual-Domain [31].

A malha *Dual-Domain* tem a vantagem de representar de forma mais precisa a geometria tridimensional do modelo sólido em análise. O domínio solução pode ser, também, representado através do plano médio da geometria, incorrendo-se, contudo, para peças de geometria mais complexa e com variação de espessura, em desvios geométricos que podem levar a uma menor precisão dos resultados obtidos na simulação.

Para se obterem resultados precisos na simulação do processo de moldação por injeção, a geração deste tipo de malha deve ter em consideração a forma do elemento triangular e a correspondência entre elementos triangulares opostos na geometria.

A correspondência entre elementos triangulares opostos pode ser controlada através da *match percentage* e *reciprocal match percentage*:

*Match percentage* – percentagem de elementos para os quais foram encontrados elementos correspondentes no lado oposto da geometria.

*Reciprocal match percentage* – percentagem de elementos existentes em lados opostos que têm a mesma correspondência geométrica.

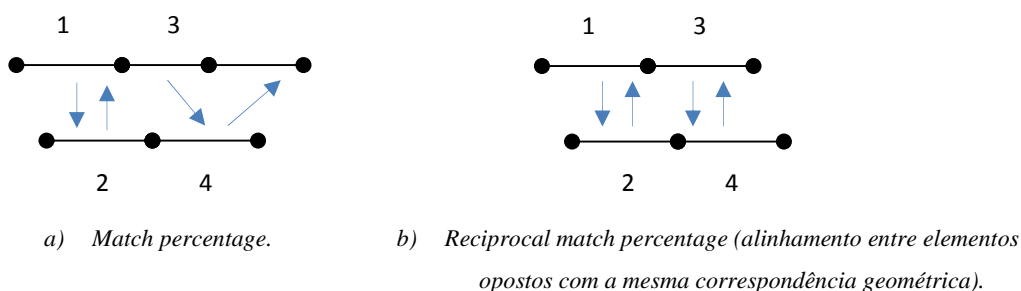


Figura 57 - Correspondência entre elementos triangulares opostos (adaptado de [31]).

A correspondência entre elementos opostos deve ser, idealmente, de 100 %. No entanto, esse valor é difícil de obter devido a diferenças na geometria e entre curvaturas nos dois lados, assim como no padrão da malha gerada. Recomenda-se uma percentagem de *mesh match* e *reciprocal mesh match* superior a 85 %, para garantir a precisão das análises [31]. A forma do elemento triangular pode ser controlada pela relação entre os lados de maior e menor dimensão (*relação de aspeto*). Este valor deve ser idealmente igual a 1. Valores elevados podem levar a resultados imprecisos ou à não convergência para uma solução. O software Moldflow<sup>®</sup> recomenda valores inferiores a 8 e um limite máximo de 200.

### Primeira fase do estudo de simulação da injeção de ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Para este estudo selecionou-se a liga  $P_{30}(V_{0,7}G_{0,3})_{70}$  devido ao bom balanço entre as suas propriedades mecânicas e reológicas, assim como pela elevada percentagem de GTR que incorpora.

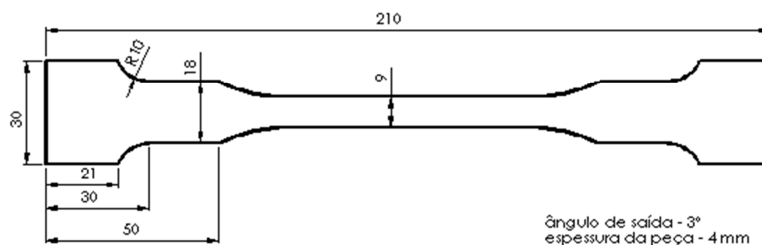


Figura 58 - Geometria de moldação – provete.

O molde utilizado para fabrico da geometria de moldação é um molde multi-cavidade, em aço P-20 (AISI), produzindo dois provetes em simultâneo. O molde, a geometria de moldação e o sistema de alimentação encontram-se representados na Figura 59. A máquina de injeção utilizada para produzir os provetes foi uma Engel 125, com um diâmetro do cilindro de 55 mm, uma velocidade máxima de injeção de 125 mm/s e uma força de fecho máxima de 125 ton.

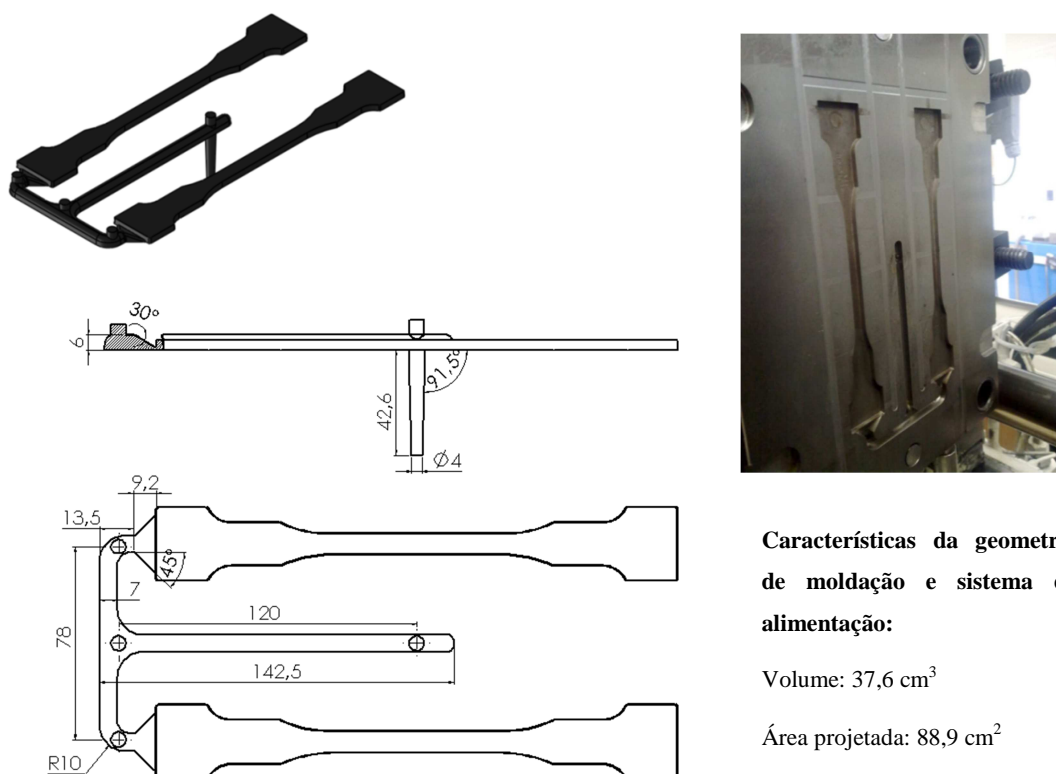


Figura 59 - Geometria de moldação, sistema de alimentação e molde de injeção.

### Malha de elementos finitos

A malha gerada para o domínio solução e as suas características encontram-se representadas na Figura 60.

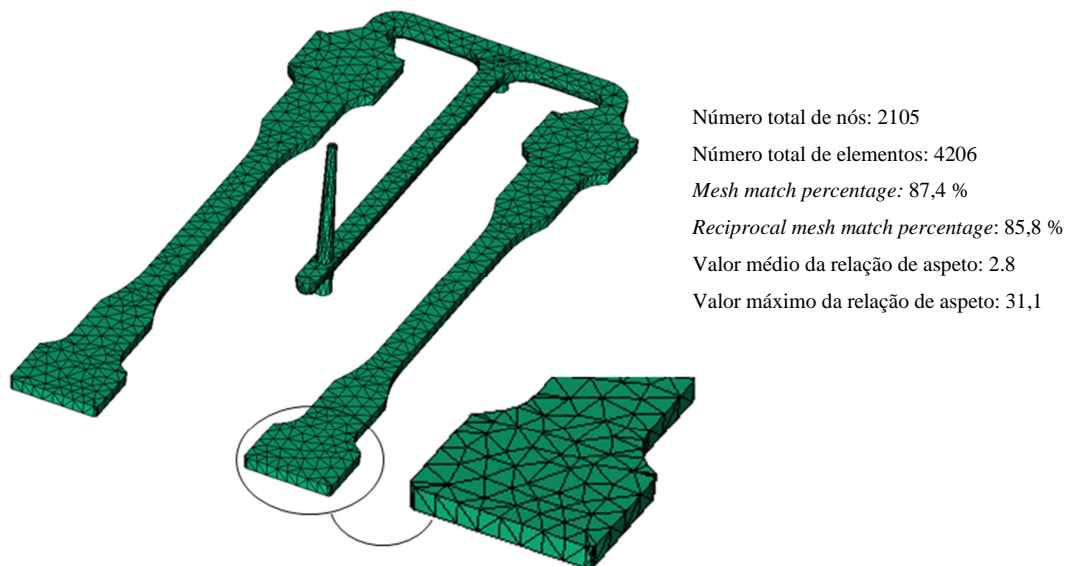


Figura 60 - Malha de elementos finitos triangulares – Dual domain.

### Procedimento experimental

Com o objetivo de validar os resultados obtidos pelo software de simulação, variou-se o volume de material injetado e controlou-se a posição da frente do fluxo em função dos diferentes parâmetros de injeção. Este procedimento permite realizar a comparação visual e volumétrica do enchimento dos provetes produzidos por moldação por injeção com os resultados obtidos na simulação.

A variação da volumetria do material injetado foi realizada na máquina de injeção e no software, através da modificação do curso de alimentação de material. Os parâmetros de injeção encontram-se resumidos na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros de injeção.

	Curso de alimentação (mm)	Temperatura de injeção (°C)	Velocidade de injeção (mm/s)	Comutação: velocidade/ pressão de compactação (mm)	Pressão de compactação (Bar)	Tempo de compactação (s)	Tempo de ciclo (s)
<b>Parâmetros de injeção (mm)</b>	30 (enchimento total)	220	30	15	60	5	100
	18			Sem comutação	0	0	
	15			Sem comutação	0	0	
	10			Sem comutação	0	0	

### Segunda fase do estudo de simulação da injeção de ligas TPE<sup>GTR</sup>

Nesta fase pretende-se simular a fase de enchimento de uma geometria de espessura reduzida. A geometria de moldação escolhida corresponde a um produto constituído por materiais com comportamento característico de um TPE (Figura 61).

Os parâmetros reológicos obtidos a partir da curva mestra são utilizados para realizar a simulação da fase de injeção no processo de moldação por injeção de ligas TPE<sup>GTR</sup>. São analisadas as ligas que cumprem o critério de uma extensão na rotura superior a 100%: duas ligas com EPR,  $P_{50}(V_{0,7}G_{0,3})_{50}$  e  $P_{30}(V_{0,7}G_{0,3})_{70}$ , e uma liga com EPDM ( $P_{30}(E_{0,7}G_{0,3})_{70}$ ).

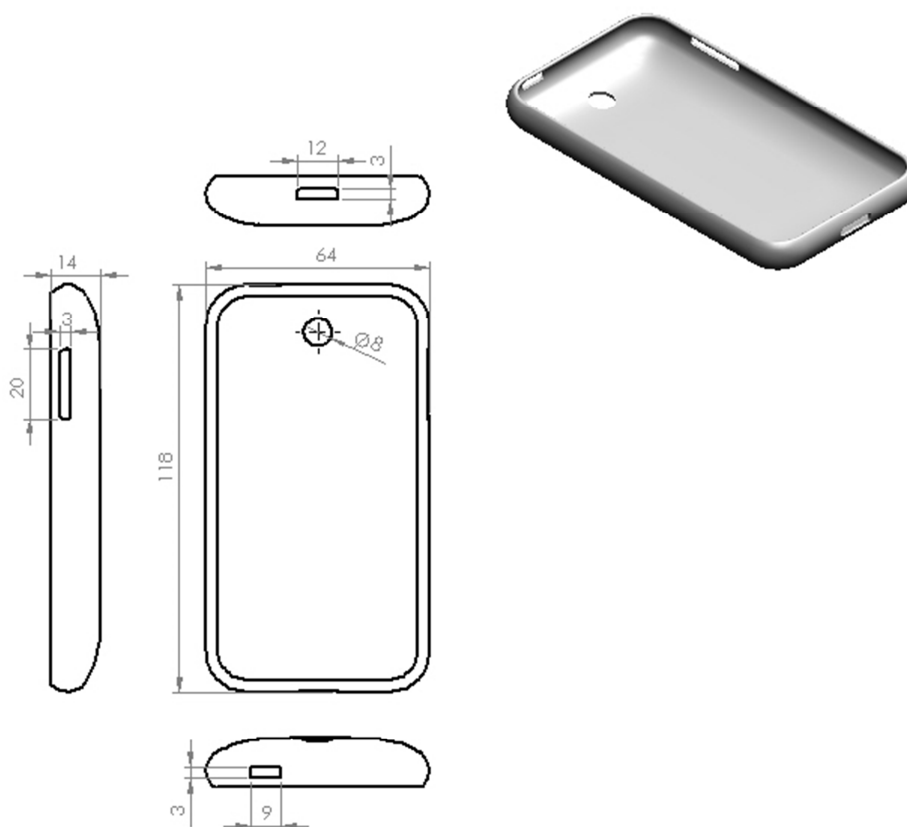


Figura 61 - Geometria de moldação (espessura de 1 mm) – capa de telemóvel.

A discretização do domínio solução foi realizada através do malha *Dual-Domain*. A malha gerada e as suas características encontram-se representadas na Figura 62.

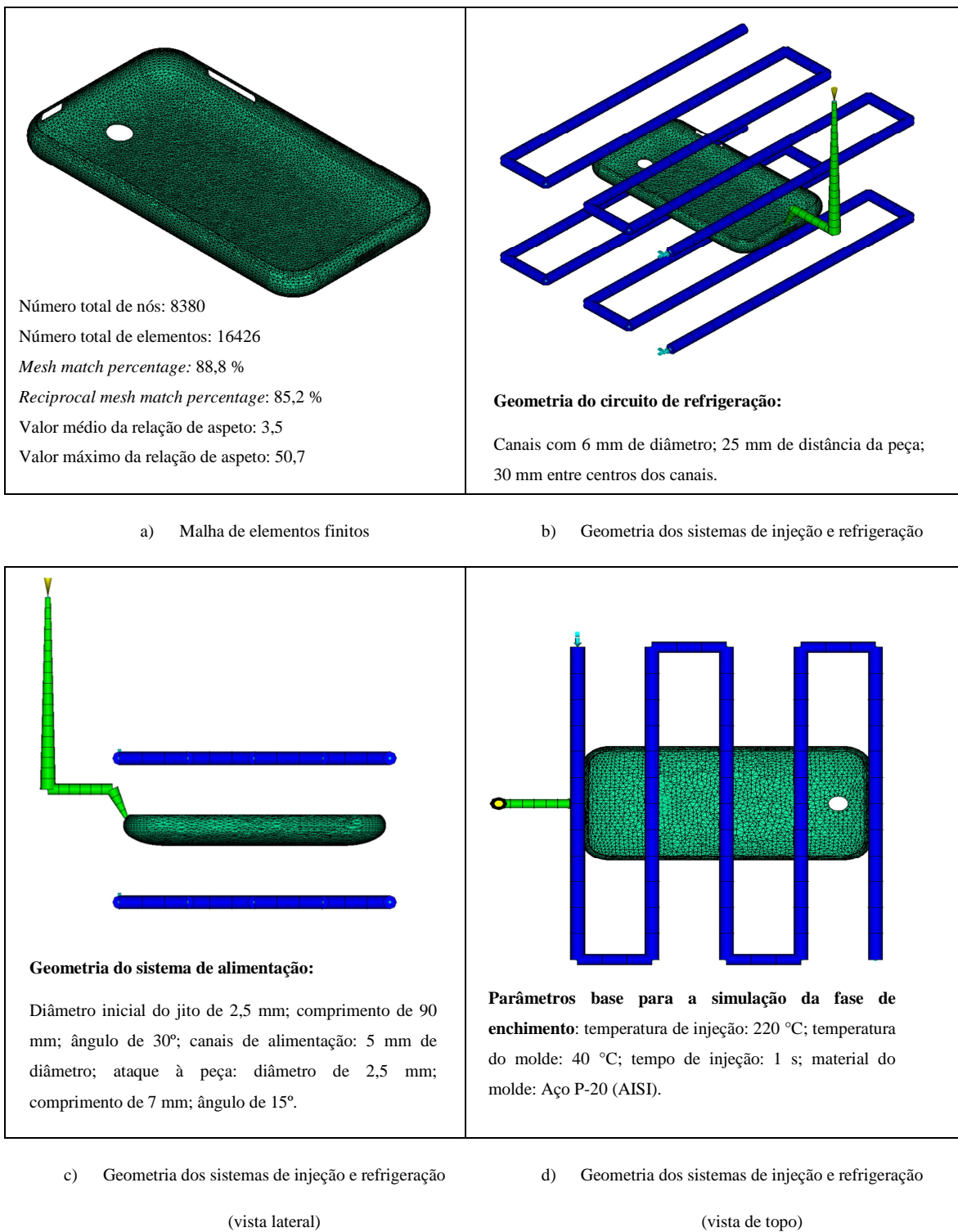


Figura 62 - Modelação do domínio solução.

### 5.5.3 Resultados

#### Resultados - Primeira fase do estudo de simulação da injeção de ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Da análise da variação volumétrica do enchimento da geometria de moldação, constata-se a elevada semelhança entre os valores obtidos por simulação e os valores experimentais (Tabela 22). Este resultado também é possível de verificar por comparação visual da frente de fluxo entre os provetes injetados e os resultados da simulação (Figura 63).

Tabela 22 - Resultados numéricos vs. experimentais da fase de injeção.

Curso de alimentação (mm)	Simulação				Experimental		
	Volume (Canais de alimentação + provetes) (%)	Variação volumétrica (%)	Pressão (MPa)	Força de fecho (tonelada)	Massa (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Variação volumétrica (%)
30 (enchimento total)	100	-	60	19,34	32,10 ± 0,4	37,60	-
18	81,17	-18,83	23,76	5,96	23,77 ± 0,6	27,82	-24,49
15	68,14	-31,86	19,67	3,53	21,33 ± 0,5	24,97	-32,24
10	45,53	-54,47	14,27	0,96	14,68 ± 0,3	17,18	-53,37

Nota: O volume de cada amostra injetada (curso de alimentação: 18, 15 e 10) foi realizado a partir da densidade da liga P<sub>30</sub>(V<sub>0,7</sub>G<sub>0,3</sub>)<sub>70</sub> e da massa de cada amostra. A densidade (0,85 g/cm<sup>3</sup>) foi determinada a partir do volume total dos provetes e sistema de alimentação (37,60 cm<sup>3</sup>), e da sua massa (32,10 g).

Estes resultados permitem validar o estudo reológico realizado neste capítulo, especificamente os parâmetros reológicos determinados para o modelo de Cross-WLF, que serviram para realizar a simulação da fase de injeção das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Na segunda fase deste estudo avança-se para uma nova fase de desenvolvimento de simulações, com um produto de índole comercial e de maior complexidade geométrica.

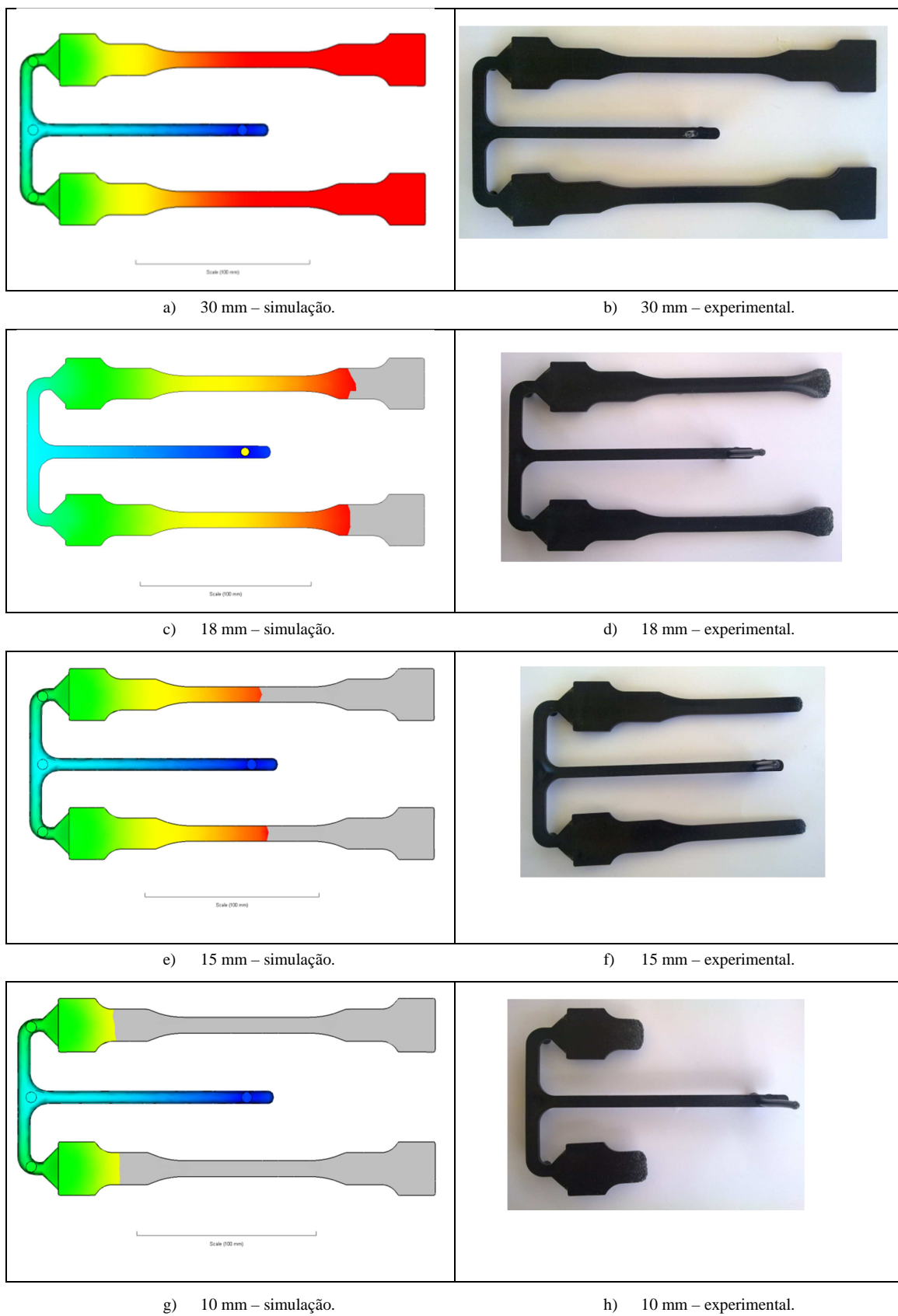


Figura 63 - Frente de fluxo: resultados numéricos vs. resultados experimentais.



### Resultados - Segunda fase do estudo de simulação da injeção de ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Os resultados da simulação são apresentados na Figura 64 e resumidos na Tabela 23.

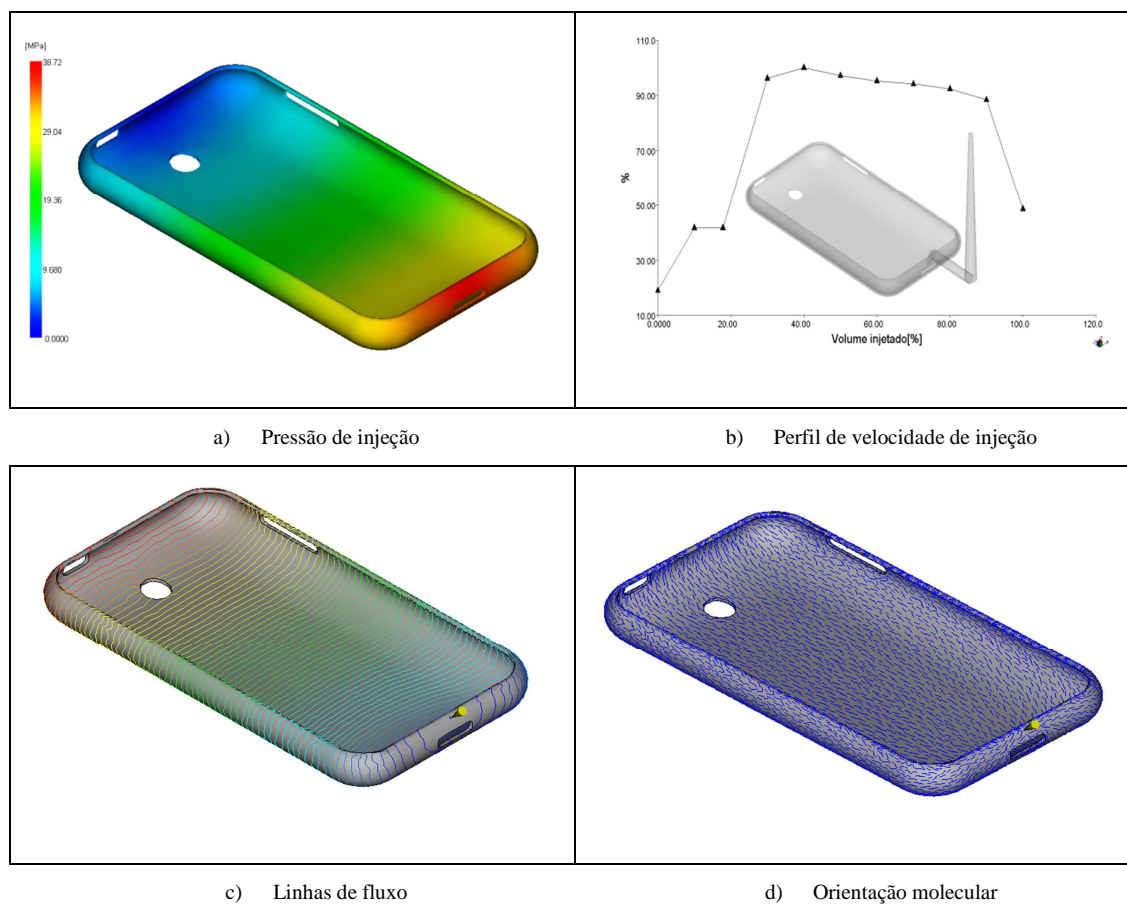


Figura 64 - Resultados da simulação do processo de injeção para a liga  $P_{30}(V_{0.7}G_{0.3})_{70}$ .

Tabela 23 - Resultados da simulação do processo de moldação por injeção para ligas TPE<sup>GTR</sup>.

Ligas	Pressão de injeção (MPa)	Tensão de corte na parede do molde (MPa)	Força de fecho (tonelada)
$P_{30}(V_{0.7}G_{0.3})_{70}$	38,72	0,32	18,10
$P_{30}V_{70}$	37,83	0,33	17,64
$P_{50}(V_{0.7}G_{0.3})_{50}$	34,89	0,29	16,36
$P_{50}V_{50}$	33,12	0,29	15,51
$P_{30}(E_{0.7}G_{0.3})_{70}$	43,43	0,40	20,03
$P_{30}E_{70}$	47,44	0,47	21,63

Verifica-se um aumento da pressão de injeção com a incorporação do GTR na liga à base de EPR, e uma diminuição da pressão de injeção para a liga à base de EPDM. Estes resultados são consistentes com o efeito de cada um dos materiais na viscosidade das ligas binárias (Tabela 15 e Tabela 16), com a EPDM a induzir uma maior viscosidade do que o GTR e a EPR. A substituição de 30% de EPDM por GTR leva a uma redução da viscosidade da liga  $P_{30}(E_{0,7}G_{0,3})_{70}$  e, consequentemente, à redução da pressão necessária para a injeção. Pelo facto de o GTR promover um aumento maior da viscosidade que a EPR, a substituição de 30% de EPR leva a um aumento da pressão de injeção nas ligas  $P_{30}(V_{0,7}G_{0,3})_{70}$  e  $P_{50}(V_{0,7}G_{0,3})_{50}$ .

As linhas de fluxo (Figura 64c) permitem verificar a existência de um balanceamento adequado do enchimento da geometria de moldação, validando a escolha do local de injeção. Este balanceamento é importante para garantir uma distribuição equivalente de pressões, assim como da orientação molecular dentro da geometria de moldação. Diminui-se, desta forma, a probabilidade de um desenvolvimento de condições assimétricas, que podem contribuir para a existência de tensões residuais e de distorções na geometria de moldação.

#### 5.5.4 Conclusões do estudo

O estudo mostra a viabilidade de utilização de ferramentas de simulação no processamento de ligas TPE<sup>GTR</sup> por moldação por injeção.

Os resultados obtidos validam o método utilizado no estudo anterior para determinar os parâmetros reológicos das ligas TPE<sup>GTR</sup>.

O modelo de Cross-WLF pode ser utilizado para prever o comportamento reológico de ligas TPE<sup>GTR</sup> durante a fase de injeção.

A utilização de software de simulação permite alargar o âmbito de aplicação das ligas TPE<sup>GTR</sup> a produtos de maior complexidade geométrica e valor acrescentado, produzidos por moldação por injeção.

## 5.6 Conclusão

As ligas TPE<sup>GTR</sup> desenvolvidas apresentam um comportamento reo-fluidificante adequado para o processo de moldação por injeção.

Com os parâmetros reológicos obtidos é possível avançar para uma fase de industrialização das ligas TPE<sup>GTR</sup>, apoiada em ferramentas de simulação do processo de moldação por injeção.

A utilização, nas fases termoplástica e elastomérica, de materiais com elevada fluidez e compatibilidade, revela ser uma estratégia adequada para produzir ligas TPE<sup>GTR</sup> para a indústria de moldação por injeção.

O estudo reológico apresentado demonstra que a formulação de ligas TPE<sup>GTR</sup> para a indústria de moldação por injeção é uma estratégia viável para reciclagem do GTR, o que pode alargar o campo de aplicação deste material para áreas mais diversas e de maior valor acrescentado.

## 5.7 Referências

1. Barnes, H.A., Hutton, J.F., and Walters, K., *An introduction to rheology*. Vol. 3. 1989: Elsevier.
2. Han, C.D., *Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Rheology*. Vol. 1. 2007: Oxford University Press.
3. Mezger, T.G., *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, 2006: Vincentz Network.
4. Morrison, F.A., *Understanding Rheology*, 2001: Oxford University Press.
5. Osswald, T.A. and Rudolph, N., *Polymer Rheology, Fundamentals and Applications*, 2015: Hanser Publications.
6. Graessley, W., The entanglement concept in polymer rheology, in *The Entanglement Concept in Polymer Rheology 1974*, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-179.
7. Gupta, R.K., *Polymer and Composite Rheology*, 2000: CRC Press.
8. Gahleitner, M., *Melt rheology of polyolefins*. *Progress in Polymer Science*, 2001. **26**(6): p. 895-944.
9. Pötsch, G. and Michaeli, W., *Injection Molding, An introduction*, 2007: Hanser Publishers.
10. Osswald, T., Turng, L., and Gramann, P., *Injection molding handbook*, 2007: Hanser Publications.
11. Kennedy, P. and Zheng, R., *Flow analysis of injection molds*, 2013: Carl Hanser Verlag.
12. Cross, M.M., Rheology of Non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudo-plastic systems. *Journal of Colloid Science*, 1965. **20**(5): p. 417-437.
13. Williams, M.L., Landel, R.F., and Ferry, J.D., *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*. *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**: p. 3701-3707.
14. Lobo, H. and Bonilla, J.V., *Handbook of Plastics Analysis*, 2003: CRC Press.
15. Bagley, E.B., *End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene*. *Journal of Applied Physics*, 1957. **28**(5): p. 624-627.
16. Eischenschitz R., Rabinowitsch B., and Weissenberg K., *Mitteil deutsch, Materialspruefungsamt. Sonderheft*, 1929. **9**: p. 91.
17. Dealy, J. and Plazek, D., *Time-temperature superposition—a users guide*. *Rheology Bulletin*, 2009. **78**(2 ): p. 16-31.

18. Lee, S.H., Balasubramanian, M., and Kim, J.K., *Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/polypropylene blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(5): p. 3209-3219.
19. Prut, E., Kuznetsova, O., Karger-Kocsis, J., and Solomatin, D., *Rheological properties of ground rubber tire filled isotactic polypropylenes of different molecular weight characteristics*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012. **31**(24): p. 1758-1771.
20. Costa, H.M. and Ramos, V.D., Analysis of thermal properties and rheological behavior of LLDPE/EPDM and LLDPE/EPDM/SRT mixtures. Polymer Testing, 2008. **27**(1): p. 27-34.
21. Kim, J.K., Lee, S.H., and Balasubramanian, M., A comparative study of effect of compatibilization agent on untreated and ultrasonically treated waste ground rubber tire and polyolefin blends. Polímeros, 2006. **16**: p. 263-268.
22. Zhang, S.L., Xin, Z.X., Zhang, Z.X., and Kim, J.K., *Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder*. Waste Management, 2009. **29**(5): p. 1480-1485.
23. Scaffaro, R., Dintcheva, N.T., Nocilla, M.A., and La Mantia, F.P., Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: Mechanical and rheological analysis. Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**(2): p. 281-287.
24. Naskar, A.K., Bhowmick, A.K., and De, S.K., *Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire*. Polymer Engineering & Science, 2001. **41**(6): p. 1087-1098.
25. Capillary Rheometer (LCR 7000 Series). [cited 2015 march].
26. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 1980: John Wiley & Sons. 641.
27. Balkan, O. and Ezdeşir, A., Rheological behaviors of glass bead- and wollastonite-filled polypropylene composites modified with thermoplastic elastomers. Polymer Composites, 2012. **33**(7): p. 1162-1187.
28. D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G., and Cecchin, G., Isotactic polypropylene/ethylene-copolymer blends: Influence of the copolymer microstructure on rheology, morphology, and properties of injection-molded samples. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **72**(5): p. 701-719.
29. Li, Z., Guo, S., Song, W., and Yan, Y., Effect of the interfacial interaction on the phase structure and rheological behavior of polypropylene/ethylene-octene copolymer/BaSO<sub>4</sub> ternary composites. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(17): p. 1804-1812.
30. Crespo, J.E., Parres, F., Peydró, M.A., and Navarro, R., *Study of rheological, thermal, and mechanical behavior of reprocessed polyamide 6*. Polymer Engineering & Science, 2013. **53**(4): p. 679-688.
31. Autodesk. *Moldflow*. [cited 2015 2 de julho].

## 6 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Apresentam-se, neste capítulo, as conclusões principais do trabalho desenvolvido nesta tese, sumariando as estratégias e resultados obtidos no desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup> assente num princípio de sustentabilidade ambiental, para a indústria de moldação por injeção.

### 6.1 Sumário

Com o objetivo de promover e valorizar a reciclagem de grânulos de borracha de pneu em fim de vida (GTR), o trabalho apresentado foi dedicado ao desenvolvimento de ligas termoplásticas elastoméricas à base de GTR (TPE<sup>GTR</sup>) para o processo de moldação por injeção.

As ligas foram desenvolvidas inicialmente com GTR e por um PP de alta fluidez, indicado para a injeção de peças de geometria complexa e espessura reduzida.

Devido à falta de compatibilidade verificada entre o GTR e o PP, com consequências adversas no comportamento mecânico das ligas, a primeira parte do trabalho desenvolvido foi orientado para a promoção da melhoria das propriedades mecânicas das ligas em estudo.

O processo de desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup> foi assente em princípios de sustentabilidade ambiental. Adotou-se, para o efeito, uma estratégia de compatibilização com menor impacto ambiental do que o decorrente da utilização de processos ou agentes químicos e físicos para promover a regeneração ou compatibilização do GTR, identificados no Capítulo 2.

Com este propósito, explorou-se, neste trabalho, o desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup> de base ternária, incorporando-se, como terceiro material, um elastómero virgem com o objetivo de promover o encapsulamento das partículas de GTR e por essa via aumentar a transferência de tensões entre a matriz polimérica e o GTR.

Neste trabalho, foram selecionadas dois elastómeros com diferente fluidez e constituição, EPDM e EPR, e analisada a sua influência, no comportamento mecânico, na cinética de cristalização e na processabilidade das ligas TPE<sup>GTR</sup>. Foram, também, analisadas diferentes relações de mistura entre a fase termoplástica e elastomérica.

## 6.2 Conclusões

A análise da morfologia das ligas, realizada no Capítulo 3, revelou que a introdução de elastômero virgem nas ligas TPE<sup>GTR</sup> promove a formação de novas interfaces entre a matriz termoplástica e o GTR. Este resultado sugere que a EPDM e a EPR atuam como agentes compatibilizantes entre os dois materiais, promovendo também o encapsulamento, total ou parcial, do GTR, o qual, mostrou ser dependente da dimensão das partículas de GTR.

As ligas apresentam uma morfologia contínua-dispersa, com domínios de elastômero dispersos na matriz termoplástica, para baixas percentagens de elastômero (30%). Para maiores percentagens de elastômero verifica-se a passagem para uma morfologia co-continua na presença de EPDM, e para uma morfologia homogênea na presença de EPR.

O estudo das propriedades mecânicas das ligas ternárias mostra um aumento significativo da extensão na rotura e da resistência ao impacto. Esta melhoria é devida ao encapsulamento do GTR pelo elastômero, assim como ao aumento da tenacidade da matriz termoplástica devido à presença do elastômero. As ligas TPE<sup>GTR</sup> com EPR têm propriedades mecânicas superiores às das ligas com EPDM. Este resultado deve-se, principalmente, à natureza do EPR, mas também, à maior compatibilidade com a fase termoplástica, devido à elevada percentagem de propileno (85%).

As análises não-isotérmicas, isotérmicas e morfológicas revelaram que o GTR tem um forte efeito nucleador, induzindo um mecanismo de nucleação predominantemente heterogêneo e um aumento da taxa de cristalização. O elastômero EPDM tem um ligeiro efeito nucleador, levando à antecipação do processo de nucleação dentro do PP, mas com efeitos pouco significativos na cristalinidade das ligas. Devido à compatibilidade com o PP, o elastômero EPR não tem efeito significativo no processo de cristalização.

O estudo da processabilidade das ligas TPE<sup>GTR</sup> pelo processo de moldação por injeção demonstra que as ligas desenvolvidas apresentam um comportamento reológico adequado para esse processo.

A seleção de um elastômero virgem, como a EPR, com baixa viscosidade e comportamento reo-fluidificante similar ao da fase termoplástica, permite a obtenção de ligas com maior potencial para serem utilizadas na produção de peças com maior complexidade geométrica e/ou pequenas espessuras.

A viabilidade da utilização de métodos numéricos para simular a injeção de ligas TPE<sup>GTR</sup>, através do modelo de Cross-WLF, foi demonstrada no Capítulo 5. Este estudo assume especial relevância, por mostrar a viabilidade deste tipo de ligas em produtos de maior valor acrescentado e de maior complexidade geométrica, para os quais a simulação do processo de injeção é essencial para avaliar e garantir a exequibilidade da sua produção.

O trabalho desenvolvido nesta tese mostra que a estratégia proposta para o desenvolvimento de ligas TPE<sup>GTR</sup>, para a indústria de moldação por injeção, permite realizar a valorização do GTR em produtos de maior valor acrescentado, de forma mais sustentável do ponto de vista ambiental e industrial.

### **6.3 Sugestões para trabalho futuro**

Do trabalho realizado nesta tese é possível perspetivar novas áreas de estudo, assumindo especial relevância as que contribuem para a compreensão e modelação do comportamento das ligas TPE<sup>GTR</sup> durante o processo de moldação por injeção.

Para se conseguir definir os parâmetros adequados para a fase de compactação, através da simulação do processo de moldação, será necessário prever a contração das ligas TPE<sup>GTR</sup>. Sugere-se, para este efeito, a realização de estudos das propriedades térmicas e físicas das ligas, com o objetivo de compreender e modelar o seu comportamento sob diferentes condições de pressão, volume e temperatura (PVT).

Pela sua influência na previsão da contração e distorção da geometria de moldação, será importante estudar e modelar o desenvolvimento e distribuição de tensões residuais induzidas sob o efeito da temperatura e pressão, durante o processo de moldação por injeção.

Devido ao efeito no comportamento mecânico, sugere-se a realização de estudos sobre a influência dos parâmetros de moldação no processo de cristalização e na morfologia das ligas TPE<sup>GTR</sup>. Este conhecimento permitirá melhorar a previsão das propriedades mecânicas e da pressão desenvolvida na cavidade moldante, assim como na previsão da contração e distorção da geometria moldada.

O conhecimento do efeito de diferentes condições climáticas no comportamento mecânico das ligas TPE<sup>GTR</sup> é fundamental para alargar o âmbito de utilização destes materiais em novas aplicações. Com este objetivo, sugere-se, para trabalho futuro, o desenvolvimento de estudos de envelhecimento em ligas TPE<sup>GTR</sup>, sob o efeito da radiação ultravioleta, da humidade e da temperatura ambiente, e das suas variações.

Por motivos de sustentabilidade ambiental, é importante conhecer o impacto provocado pelos produtos fabricados com estas novas ligas à base de GTR, particularmente no fim do seu ciclo de vida. Propõe-se, para este efeito, a adoção/adaptação de técnicas de análise de ciclo de vida, para avaliar e quantificar os efeitos ambientais gerados durante o ciclo de vida do produto.

Com o objetivo de reciclar maiores quantidades de GTR por processos de transformação de materiais poliméricos, sugere-se aumentar a percentagem de GTR presente na composição das ligas TPE<sup>GTR</sup>, garantindo a sustentabilidade do processo, e alargar a sua transformação a outras tecnologias de fabrico como a extrusão ou co-injeção.